

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005年9月29日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/090365 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07F 7/08, 7/12, G03G 5/08 (74) 代理人: 野河 信太郎 (NOGAWA, Shintaro); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満5丁目1-3 南森町パークビル 野河特許事務所 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004658
- (22) 国際出願日: 2005年3月16日 (16.03.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-079062 2004年3月18日 (18.03.2004) JP  
特願2004-079056 2004年3月18日 (18.03.2004) JP  
特願2004-080333 2004年3月19日 (19.03.2004) JP  
特願2004-080375 2004年3月19日 (19.03.2004) JP  
特願2004-243508 2004年8月24日 (24.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川 政俊 (NAKAGAWA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒6308133 奈良県奈良市大安寺6-12-15-107 Nara (JP). 花戸 宏之 (HANATO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6310044 奈良県奈良市藤ノ木台1-1-7-B106 Nara (JP). 田村 壽宏 (TAMURA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒6360302 奈良県磯城郡田原本町宮古352-5 Nara (JP). 今田 裕士 (IMADA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6320004 奈良県天理市樺本町2613-1-554 Nara (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANOSILANES, PROCESS FOR PRODUCTION OF THE SAME, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 有機シラン化合物、その製造方法及びその用途

(57) Abstract: Organosilanes represented by the general formula (a):  $(T)_k-SiX^1X^2X^3$  (a) wherein T is an organic group derived from a fused polycyclic hydrocarbon constituted of two to ten 5- and/or 6-membered monocyclic hydrocarbons; k is an integer of 1 to 10; and at least one of  $X^1$  to  $X^3$  is a group capable of giving hydroxyl through hydrolysis or halogeno, and the others are each a group inert to the adjacent molecules.

(57) 要約: 一般式 (a) ;  $(T)_k-SiX^1X^2X^3$  (a) (式中、Tは5員環及び又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2~10の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である; kは1~10の整数である;  $X^1\sim X^3$ は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である) で表される有機シラン化合物。

## 明 細 書

有機シラン化合物、その製造方法及びその用途

技術分野

- [0001] 本発明は、有機シラン化合物、その製造方法及びその用途に関する。更に詳しくは、電気材料として有用で、かつ導電性又は半導電性を有する新規な有機シラン化合物、その製造方法及びその用途に関する。

背景技術

- [0002] 近年、無機材料の半導体に対し、製造が簡単で加工しやすく、デバイスの大型化にも対応でき、かつ量産によるコスト低下が見込め、無機材料よりも多様な機能を有した有機化合物を合成できることから、有機化合物の半導体(有機半導体)が着目されている。そのため有機半導体の材料と共に、それを用いた電子デバイス(例えば、有機薄膜トランジスタ(有機TFT)、有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子))の研究開発が行われている。従来、電子デバイスの半導体層は主に蒸着法により形成されていたことより、材料開発は主に $\pi$ 電子共役系の骨格を有する化合物に注力されており、その代表例がペンタセンである。一方、蒸着法により形成した半導体層はプロセスが煩雑であることあるいは膜強度が小さいこと等の課題を有していることから、基板との強い相互作用を有する薄膜を形成しうる有機材料の開発が求められている。
- [0003] このような有機薄膜の形成方法としては、近年自己組織化を利用する方法が着目されるようになり、それに伴って自己組織化能力を有する材料の開発もされるようになった。なかでも、耐久性が高い点で、ケイ素系化合物膜が注目されており、その代表的な開発としては撥水効果の高いアルキル基や、フッ化アルキル基を官能基として有するシランカップリング剤あるいは、分子の末端に官能基としてチオフェン環を1つ有し、チオフェン環が直鎖炭化水素基を介してケイ素原子と結合した化合物が提案されている(例えば、特許文献1)。

特許文献1:特許第2889768号公報

発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記有機化合物では十分な秩序性、電気伝導特性を有する有機薄膜を得ることはできなかった。

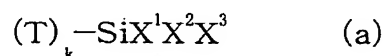
具体的には、電子デバイスが、有機TFTの場合、以下の課題がある。すなわち、上記有機化合物は、Si-O-Siの2次元ネットワークを形成することで基板と化学吸着し、かつ、特定の長鎖アルキル同士の分子間相互作用による秩序性が得られる可能性はある。しかし、電気伝導性の向上に寄与する $\pi$ 電子共役系分子がチオフェン環1つであるため、電気伝導性に不可欠な $\pi$ 電子共役系の広がりが非常に小さい。従って、上記有機化合物を半導体層として有機薄膜トランジスタに使用しても、十分なキャリア移動度が得られないという課題が存在していた。

[0005] また、有機ELの場合、以下の課題がある。すなわち、ホールあるいは電子の注入効率の向上に寄与する $\pi$ 電子共役系分子がチオフェン環1つであるため、ホールあるいは電子の移動度が小さい。従って、上記有機化合物を有機層として有機EL素子に使用しても、十分低い駆動電圧にて発光を起こすことが困難であるという課題が存在していた。

## 課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を達成するため、鋭意検討した結果、有機TFTや有機EL素子のような電子デバイスに適応可能な薄膜を作製するには、Si-O-Siの2次元ネットワークを形成して、基板と強固に化学結合が可能であると同時に、その薄膜の秩序性(結晶性)はSi-O-Siの2次元ネットワーク上に形成した縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基( $\pi$ 電子共役系分子)の相互作用すなわち分子間力によって制御が可能であることを見だし、新規な有機基を含む有機シラン化合物を見い出すに至った。

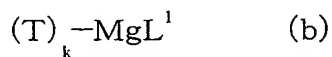
[0007] かくして本発明によれば、一般式(a)；



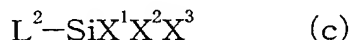
(式中、Tは5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2～10の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である；kは1～10の整数である； $\text{X}^1 - \text{X}^3$ は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表される有

機シラン化合物が提供される。

[0008] また、本発明によれば、一般式(b)；

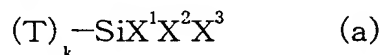


(式中、Tは5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2～10の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である；kは1～10の整数である；L<sup>1</sup>はハロゲン原子である)で表される化合物と、一般式(c)；



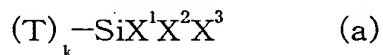
(式中、L<sup>2</sup>は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルコキシ基である；X<sup>1</sup>～X<sup>3</sup>は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表される化合物とをグリニヤール反応させて

一般式(a)；



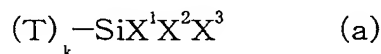
(式中、T、k、X<sup>1</sup>～X<sup>3</sup>は上記と同一)で表される有機シラン化合物を得る有機シラン化合物の製造方法が提供される。

[0009] 更に、本発明によれば、一般式(a)；



(式中、Tは5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2～10の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である；kは1～10の整数である；X<sup>1</sup>～X<sup>3</sup>は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表される有機シラン化合物に由来し、シロキサン結合を介して基板に結合させた薄膜である機能性有機薄膜が提供される。

[0010] また、本発明によれば、一般式(a)；

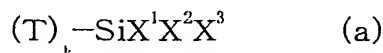


(式中、Tは5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2～10の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である；kは1～10の整数である；X<sup>1</sup>～X<sup>3</sup>は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハ



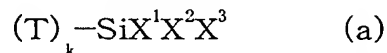
ロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表される有機シラン化合物を化学結合法に付すことで、シロキサン結合を介して基板に結合する機能性有機薄膜を製造する方法が提供される。

[0011] 更に、本発明によれば、基板と、一般式(a)；



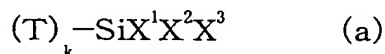
(式中、Tは5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2～10の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である；kは1～10の整数である； $\text{X}^1 - \text{X}^3$ は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表される有機シラン化合物に由来し、シロキサン結合を介して基板に結合させた機能性有機薄膜と、該機能性有機薄膜の一表面にゲート絶縁膜を介して形成されたゲート電極と、前記ゲート電極の両側であって、前記機能性有機薄膜の一表面又は他表面に接触して形成されたソース／ドレイン電極とを備えた有機薄膜トランジスタが提供される。

[0012] また、本発明によれば、基板上に、直接に又は間接に一般式(a)；



(式中、Tは5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2～10の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である；kは1～10の整数である； $\text{X}^1 - \text{X}^3$ は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表される有機シラン化合物に由来し、シロキサン結合を介して基板に結合する機能性有機薄膜を形成する工程(A)と、前記基板上に、間接に又は直接にゲート電極を形成する工程(B)と、前記機能性有機薄膜の一表面側又は他表面側にソース電極・ドレイン電極を形成する工程(C)と、前記ゲート電極と前記ソース電極・ドレイン電極との間にゲート絶縁膜を形成する工程(D)とを含む有機薄膜トランジスタの製造方法が提供される。

[0013] 更に、本発明によれば、陽極と陰極との間に1又はそれ以上の有機薄膜を有し、少なくとも1の有機薄膜が、一般式(a)；



(式中、Tは5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2〜10の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である；kは1〜10の整数である； $X^1-X^3$ は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表される有機シラン化合物に由来し、シロキサン結合を介して陽極、陰極又は他の有機薄膜に結合させた機能性有機薄膜である有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

### 発明の効果

[0014] 本発明の有機シラン化合物は、シリル基に由来する自己組織化能力を有しているため、溶液法によって、非常に高い安定性を有する有機薄膜を構成することができる。

[0015] また、本発明の有機シラン化合物は、有機シラン化合物間でSi-O-Siの2次元ネットワークを形成できる。更に、このネットワークを介して有機シラン化合物を基板に化学結合できるので、非常に高い安定性及び耐久性を有する有機薄膜が得られる。従って、得られた有機薄膜は、基板に物理吸着により作製した膜と比較して、基板表面に強固に吸着しているので、物理的な剥がれを防止できる。

[0016] 有機シラン化合物が、疎水性の機能性基を有する場合、非水系溶媒に比較的高い溶解性を持つ。従って、例えば有機薄膜を形成する場合に、比較的簡便な手法である溶液法を適用できる。疎水基が直鎖炭化水素基の場合、非水系溶媒への溶解性をより大きくできる。

[0017] 更に、本発明の有機シラン化合物は、縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基( $\pi$ 電子共役系分子)を含有しているため、有機薄膜としたときに高い導電性を付与することができる。従って、有機TFT材料や有機EL素子材料のみならず、太陽電池、燃料電池、センサー等の有機デバイスにおいて、本発明の有機シラン化合物は非常に有用である。

[0018] 本発明の有機EL素子は、該素子を構成する少なくとも1つの有機薄膜が、上記有機シラン化合物に由来する化学結合を介して陽極、陰極又は他の有機薄膜と結合した構成を有している。そのため、有機シラン化合物からなる有機薄膜の耐久性を向上できる。また、有機シラン化合物からなる有機薄膜と、該層と隣接する他の層との

界面でのホールあるいは電子の注入を効率的に行うことができる。また、有機薄膜に縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基を含むため、ホールあるいは電子の移動度が大きい。よって、本発明の有機EL素子は比較的小さな駆動電圧にて発光を起こすことができる。

[0019] 本発明の有機EL素子の発光層が、アセン骨格を有する有機シラン化合物に由来する場合、有機EL素子は、この発光層と、発光層を挟む一対の電極とからなる1層型の素子とすることができる。また、アセン骨格を有する有機シラン化合物に電子吸引性基あるいは電子供与性基を導入することで、前者から正孔輸送層を、後者から電子輸送層を得ることができる。これら正孔輸送層及び電子輸送層と、上記発光層を、一対の電極で挟むことで、多層型の有機EL素子を得ることができる。アセン骨格以外の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基でも同様の有機EL素子を得ることができる。

[0020] なお、本発明の有機シラン化合物は、縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基とケイ素原子とを有し、それらが直接結合しているので化合物自体が電子吸引効果を有する。そのため、有機シラン化合物は、特に電子輸送層として使用したときに、電子移動特性が特に優れ、より低駆動電圧で高発光効率の有機EL素子を実現できる。

[0021] また、より高い発光性、電子輸送性又は正孔輸送性を有機薄膜に付与するには、該膜が非晶質であることが好ましい。この点を考慮すると、本発明の有機シラン化合物の中でも、縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基の長軸方向以外の位置にも機能性基を有する有機シラン化合物を、有機EL素子に使用することが好ましい。これは機能性基の立体障害から隣接分子間距離が大きくなるため、隣接分子間の分子間相互作用を小さくできる。

[0022] 更に、このような正孔あるいは電子輸送性に優れた有機薄膜は、有機EL素子のみならず、太陽電池やセンサー等のデバイスに広く応用することが可能である。

[0023] 本発明では、上記有機シラン化合物に由来する半導体層を有する有機薄膜トランジスタが提供できる。本発明の有機薄膜トランジスタは、有機シラン化合物に由来する半導体層を有しているため、高い電荷移動度を有している。また、隣接する縮合多

環式炭化水素化合物に由来する有機基同士が直接結合していないため、リーク電流を小さく抑えることができる。

[0024] また、より高い導電性を半導体層に付与するには、半導体層が結晶性を有することが好ましい。本発明では、縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基の長軸に沿った方向に機能性基を有する有機シラン化合物を使用することにより、半導体層の結晶性を向上でき、その結果、より高い導電性を半導体層に付与することができる。加えて、有機基を構成する縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基の分子平面と垂直な方向へのホッピング伝導も向上し、この方向でのキャリアの移動もスムーズに行われる。

このような結晶性の向上した半導体層は、有機TFTのみならず、太陽電池、燃料電池、センサー等のデバイスに広く応用することが可能である。

#### 図面の簡単な説明

- [0025] [図1]本発明の有機EL素子の一例を示す概略構成図である。
- [図2]本発明の有機EL素子に使用される有機シラン化合物含有層の分子レベルの概念図である。
- [図3]本発明の有機EL素子に使用される有機シラン化合物含有層の分子レベルの概念図である。
- [図4]本発明の有機シラン化合物を用いた薄膜の分子レベルの概略図である。
- [図5]本発明の別の有機シラン化合物を用いた薄膜の分子レベルの概略図である。
- [図6]図5を別の視点から見たときの分子レベルの概略図である。
- [図7]本発明の有機シラン化合物を用いた有機TFTの分子レベルの概略図である。
- [図8]実施例15-3における有機TFTの特性図である。
- [図9]実施例15-4における有機TFTの特性図である。
- [図10]実施例15-5における有機TFTの特性図である。
- [図11]実施例15-6における有機TFTの特性図である。

#### 符号の説明

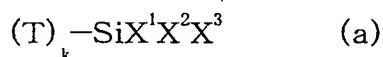
- [0026] 1:陽極、2:正孔輸送層、3:発光層、4:電子輸送層、5:陰極、6:21:24:基板、10:20:有機薄膜、11:14:被形成層、12:15:23:31:有機基、13:16:機能性基、22

30: ネットワーク、25: ゲート電極、26: ゲート絶縁膜、27: ソース電極、28: ドレイン電極、29: 有機半導体層、32: 直鎖炭化水素基

発明を実施するための最良の形態

[0027] (有機シラン化合物)

本発明の有機シラン化合物は、一般式(a);

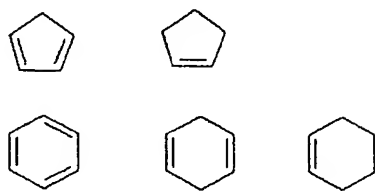


(式中、Tは5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2〜10の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である;kは1〜10の整数である;X<sup>1</sup>〜X<sup>3</sup>は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表される。

[0028] 式(a)中、Tは5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合多環式炭化水素化合物に由来するπ電子共役系の有機基であり、すなわち当該縮合多環式炭化水素化合物のいずれかの環構成原子から1個又は2個以上の水素原子を除いてなる残基である。π電子共役とは、化合物が有するσ結合及びπ結合に基づいて、π結合をつかさどるπ電子が非局在化することを意味する。

[0029] そのような縮合多環式炭化水素化合物を構成する5員環及び6員環の単環式炭化水素として以下に示す環が挙げられる。

[0030] [化1]



[0031] 縮合多環式炭化水素化合物を構成する縮合環(単環式炭化水素)の合計数は2〜12であり、2〜10が好ましく、収率を考慮すると2〜5がより好ましい。

[0032] 縮合多環式炭化水素化合物は、π電子共役系分子を形成するものであれば特に制限されず、導電性の観点からは対称性、特に線対称性を有するものが好ましい。そのような好ましい化合物の具体例として、例えば一直線縮合環系のアセン(—acene)骨格、翼状縮合環系のアフエン(—aphene)骨格、2個の同じ環が並んだ縮合環

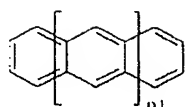
系のアレン(=alene)骨格、1個の環を中心にベンゼン環が集中した縮合環系のフェニレン(=phenylene)骨格、五員環の両側に六員環が縮合したフルオレン骨格を有する化合物がある。

[0033] アセン骨格の好ましい具体例としては、ナフタレン、アントラセン、テトラセン(ナフタセン)、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、オクタセン等が挙げられる。アフエン骨格の好ましい具体例としては、フェナントレン、クリセン、テトラフェン、ペンタフェン、ヘキサフェン、ヘプタフェン、オクタフェン等が挙げられる。フェニレン骨格の好ましい具体例としては、フェナレン、ペリレン、フルオランテン、コロネン、オバレン等が挙げられる。フルオレン骨格の好ましい具体例としては、フルオレン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、カルバゾール等が挙げられる。

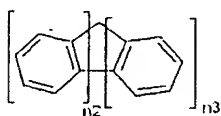
[0034] 上記骨格の内、キャリア移動度を考慮すると、特にベンゼン環が直線状に結合されてなるアセン骨格あるいはフェニレン骨格が好ましい。アセン骨格の具体例としては例えば、ナフタレン、アントラセン、テトラセン(ナフタセン)、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、オクタセン等が挙げられる。また、フェニレン骨格としては例えばフェナレン、ペリレン、コロネン、オバレン等が挙げられる。

[0035] 有機基Tを誘導し得る縮合多環式炭化水素化合物として以下の一般式(I)～(IX)で表される化合物が挙げられる。すなわち、有機基Tはそれぞれ独立して、そのような化合物からなる群から選択される縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基であればよい。

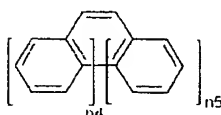
[0036] [化2]



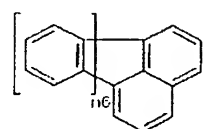
(I)



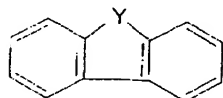
(II)



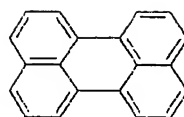
(III)



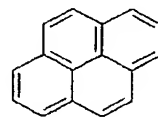
(IV)



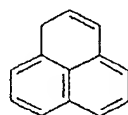
(X)



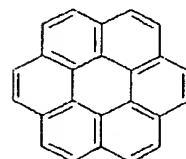
(V)



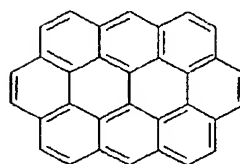
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

[0037] 式(I)中、 $n^1$ は0〜10、好ましくは0〜8、より好ましくは0〜4の整数である。

[0038] 式(II)中、 $n^2$ 及び $n^3$ はそれぞれ、それらの和が1〜9、好ましくは2〜6となるような0以上の整数である。 $n^2$ 及び $n^3$ はそれぞれ、上記一般式において左下方向及び右下方向に伸びる縮合ベンゼン環の数を示す。

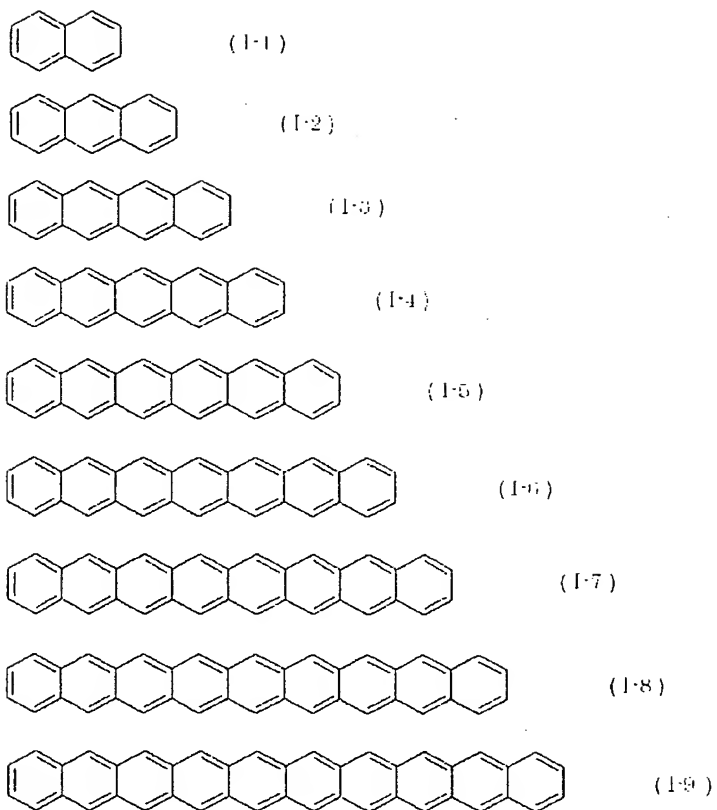
[0039] 式(III)中、 $n^4$ 及び $n^5$ はそれぞれ、それらの和が2〜9、好ましくは2〜6となるような1以上の整数である。 $n^4$ 及び $n^5$ はそれぞれ、上記一般式において左下方向及び右下方向に伸びる縮合ベンゼン環の数を示す。

[0040] 式(IV)中、 $n^6$ は0〜7、好ましくは2〜6の整数である。 $n^6$ は、上記一般式において右方向に伸びる縮合ベンゼン環の数を示す。

[0041] 式(X)中、Yは炭素、窒素、酸素、硫黄原子より選択される原子、又はこれら原子のいずれかを含む有機残基であることが好ましい。

[0042] 一般式(I)で表される縮合多環式炭化水素化合物の具体例として、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

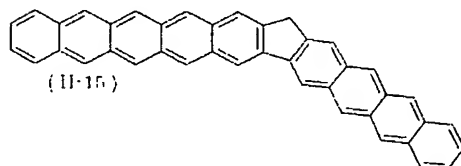
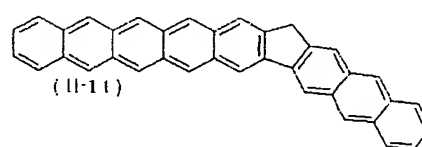
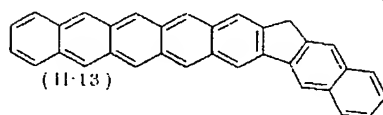
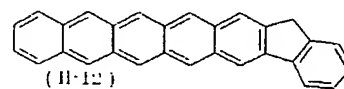
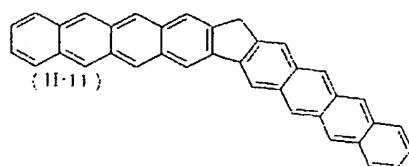
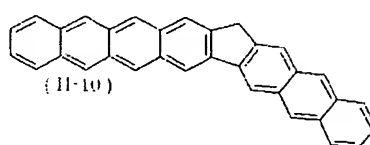
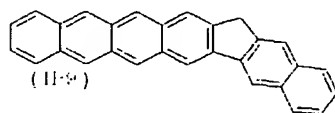
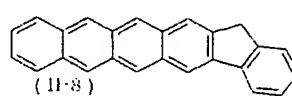
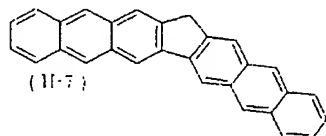
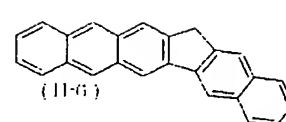
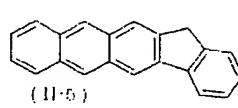
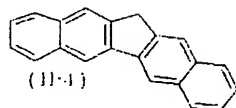
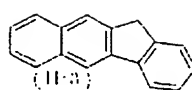
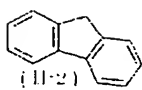
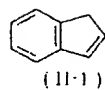
[0043] [化3]



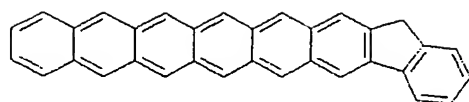
[0044] 一般式(II)で表される縮合多環式炭化水素化合物の具体例として、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。



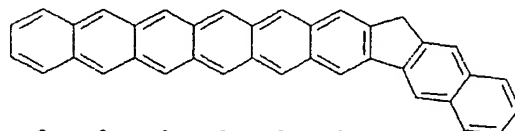
[0045] [化4]



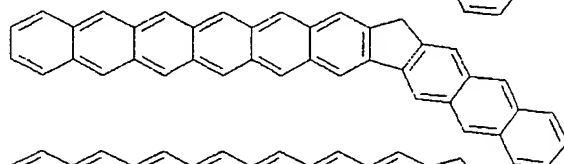
[0046] [化5]



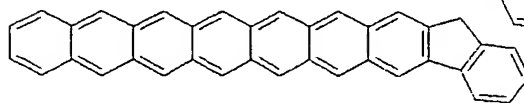
(II-16)



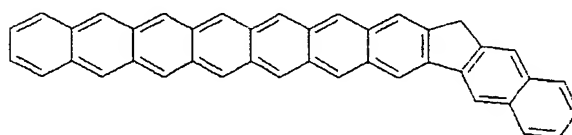
(II-17)



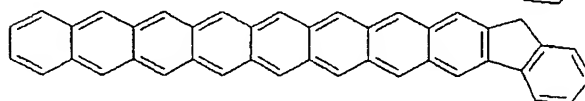
(II-18)



(II-19)

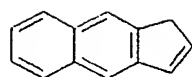


(II-20)

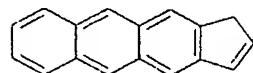


(II-21)

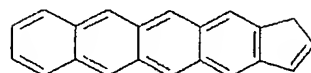
[0047] 【化6】



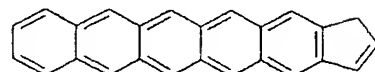
( II-22 )



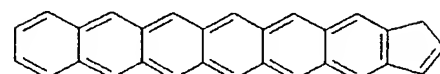
( II-23 )



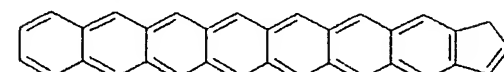
( II-24 )



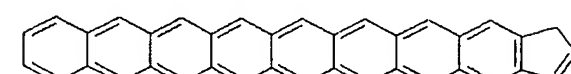
( II-25 )



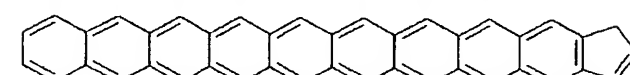
( II-26 )



( II-27 )



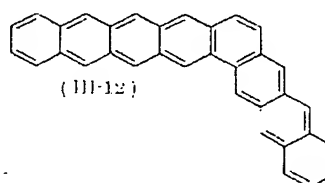
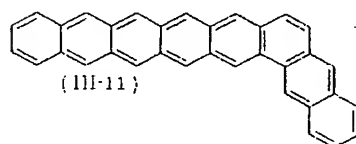
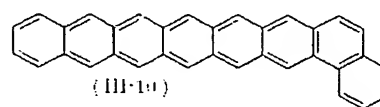
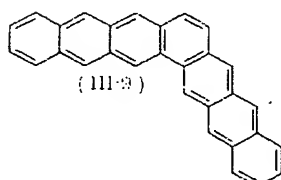
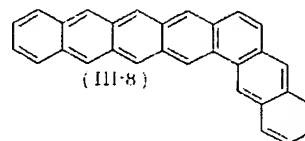
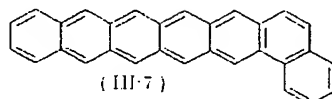
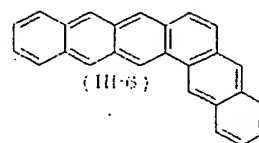
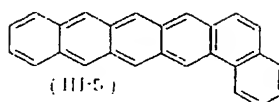
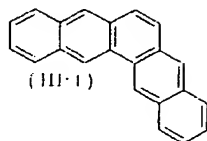
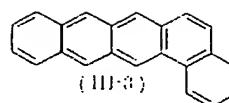
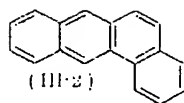
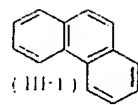
( II-28 )



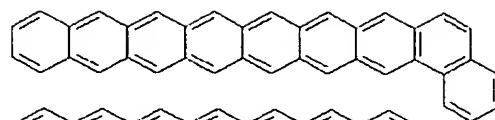
( II-29 )

[0048] 一般式(III)で表される縮合多環式炭化水素化合物の具体例として、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

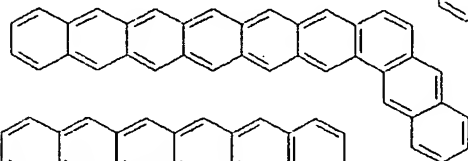
[0049] [化7]



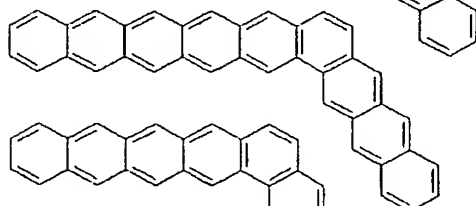
[0050] [化8]



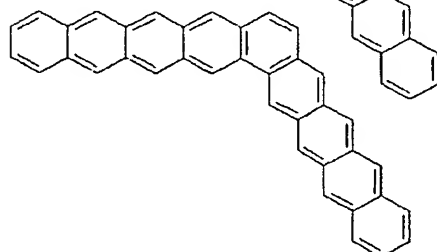
(III-13)



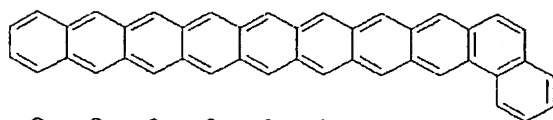
(III-11)



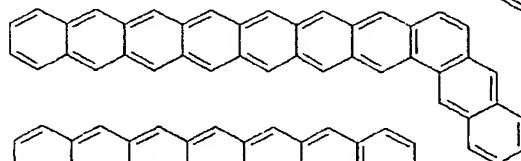
(III-15)



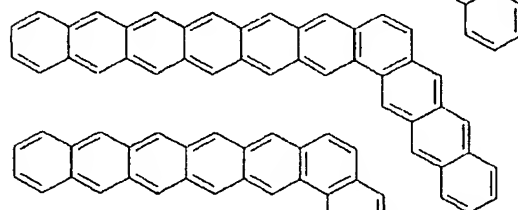
(III-16)



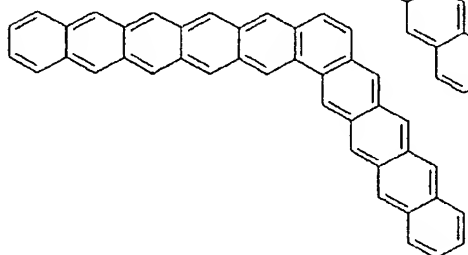
(III-17)



(III-18)



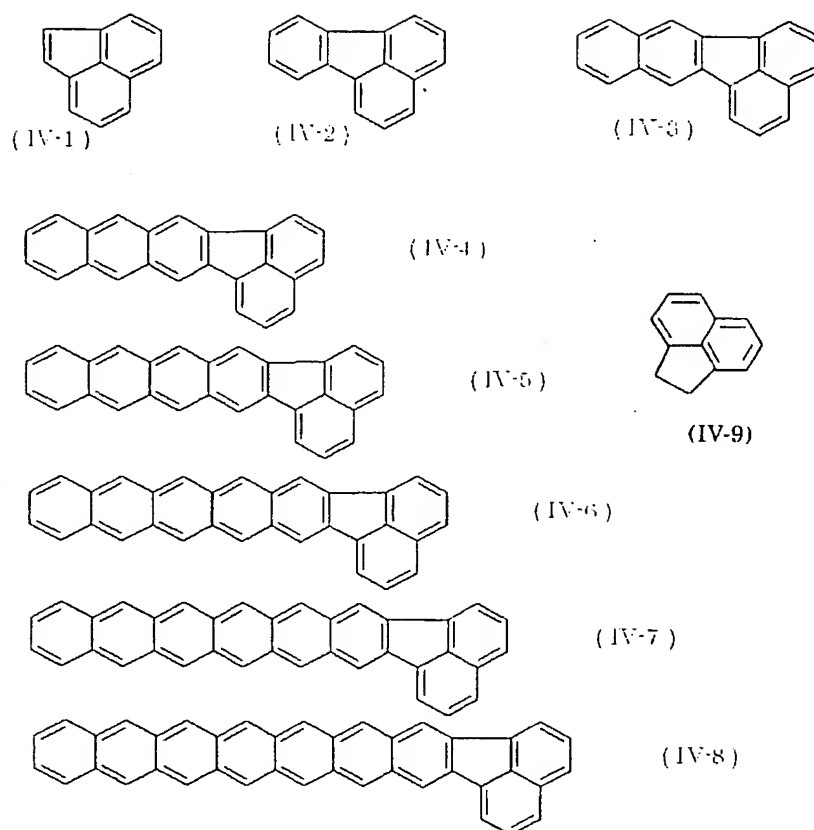
(III-19)



(III-20)

[0051] 一般式(IV)で表される縮合多環式炭化水素化合物の具体例として、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

[0052] [化9]



[0053] 式(a)中、 $k$ は、2以上の場合、単結合によって結合される有機基Tの数を示すものである。 $k$ は、1以上の整数であれば特に制限されるものではないが、収率を考慮すると1〜10、特に1〜5の整数が好ましい。

[0054]  $k$ が2以上の場合、縮合多環式炭化水素化合物を2価の有機基Tに誘導すべく除かれる2個の水素原子の位置、すなわち有機基Tにおける他の基との結合位置は特に制限されるものではないが、例えば、化合物分子が略線状の場合は該分子の両端であることが好ましい。また例えば、化合物分子が線対称性を有する場合には、2つの結合位置を結んだ線が線対称性の基準となる中心線の中点を通るような結合位置であることが好ましい。また例えば、化合物分子が点対称性を有する場合には、2つの結合位置を結んだ線が点対称性の基準となる中心点を通るような結合位置であることが好ましい。

[0055] 全ての有機基Tは同一であってもよいし、又は一部又は全部が異なってもよい。

本発明において、有機基Tは一般式(I)～(V)で表される化合物に由来する基であることが好ましい。

- [0056] 式(a)中、シリル基が有する $X^1-X^3$ の基のうち少なくとも1個の基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である。このようにシリル基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子を1個以上有するため、化合物と当該化合物を含有する層が形成される層との強固な結合(化学結合)が得られ、得られた層の耐久性を向上できる。
- [0057] 加水分解により水酸基を与える基としては、例えば、炭素数1～4、好ましくは1～3、特に1～2のアルコキシ基が挙げられ、直鎖状のものが好ましい。具体例として、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、2-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられる。アルコキシ基は一部の水素が更に別の置換基、例えば、トリアルキルシリル基(アルキル基は炭素数1～4)、アルコキシ基(炭素数1～4)等で置換されていてもよい。
- [0058] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられるが、反応性を考慮すると、好ましくは塩素原子である。
- [0059] シリル基が加水分解により水酸基を与える基を2以上有する場合、それらの基は一部又は全部が同一でも異なってもよい。
- [0060] シリル基が有し得る隣接分子と反応することのない基としては、例えば、置換又は無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ジアリールアミノ基、もしくはジ又はトリアリールアルキル基等が挙げられる。好ましくは置換又は無置換のアルキル基である。隣接分子と反応することのない基は、有機EL素子に使用する場合、分子間相互作用を低減する観点から、上記加水分解により水酸基を与える基と有機シラン化合物を含有する層が表面に形成される層との結合を阻害しない範囲内で分子体積が比較的大きいものが好ましく、より好ましくは放射状に広がったものである。隣接分子間の分子間相互作用を低減すると、有機薄膜としたときに非晶質となり、有機EL素子の発光効率が更に向上するためである。
- [0061] アルキル基は炭素数1～10、特に1～4のものが好ましく、分枝状のものがより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基及びsec-プロピル基、n-ブ

チル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。炭素数1〜4までのアルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基及びsec-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。

[0062] シクロアルキル基は炭素数4〜8、特に5〜7のものが好ましく、具体例としてシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基が挙げられる。

[0063] アリール基は、炭素数5〜18、特に炭素数6の芳香族環が1個から3個にて構成された基であることが好ましい。ヘテロ原子として、硫黄原子が含まれていてもよい。またアリール基は少なくとも1個の炭素数1〜4のアルキル基をo-位、m-位又はp-位のいずれかに有していてもよい。炭素数1〜4のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、sec-プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。アリール基の具体例として、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、テルフェニル(terphenyl)、p-(tert-ブチル)フェニル基、m-ジエチルフェニル基、p-プロピルビフェニル基等が挙げられる。テルフェニルはテルフェニルから水素1原子を除いた残基である。

[0064] ジアリールアミノ基は、2個の水素原子がアリール基で置換されてなるアミノ基であり、含まれるアリール基は上記と同様である。ジアリールアミノ基の具体例として、例えば、N, N-ジフェニルアミノ基、N, N-ジ(ビフェニル)アミノ基、N, N-ジ(テルフェニル)アミノ基、N-フェニルN-ビフェニルアミノ基、N-フェニルN-テルフェニルアミノ基、N-ビフェニルN-テルフェニルアミノ基、N, N-ジナフチルアミノ基、N-フェニルN-ナフチルアミノ基、N-ビフェニルN-ナフチルアミノ基、N-テルフェニルN-ナフチルアミノ基、N-メチルフェニル-N-ビフェニルアミノ基、N-メチルフェニル-N-ナフチルアミノ基、N-メチルフェニル-N-フェニルアミノ基、N, N-ジ(メチルフェニル)アミノ基等が挙げられる。

[0065] ジ又はトリアリールアルキル基は、2又は3個の水素原子がアリール基で置換されてなる炭素数1〜4の直鎖アルキル基が好ましく、含まれるアリール基は上記と同様である。炭素数1〜4の直鎖アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル、n-ブチル基が挙げられ、これらの基のいずれの部位にアリール基を有してい



てもよいが、立体効果を考慮すると末端に有することが好ましい。ジアリールアルキル基の具体例として、例えば、ジフェニルメチル基、ジ(ビフェニル)メチル基、ジ(テルフェニル)メチル基、フェニルビフェニルメチル基、フェニルテルフェニルメチル基、ビフェニルテルフェニルメチル基、ジナフチルメチル基、フェニルナフチルメチル基、ビフェニルナフチルメチル基、テルフェニルナフチルメチル基、メチルフェニル-ビフェニルメチル基、メチルフェニル-ナフチルメチル基、メチルフェニル-フェニルメチル基、ジ(メチルフェニル)メチル基、ジフェニルエチル基、ジ(ビフェニル)エチル基、ジ(テルフェニル)エチル基、フェニルビフェニルエチル基、フェニルテルフェニルエチル基、ビフェニルテルフェニルエチル基、ジナフチルエチル基、フェニルナフチルエチル基、ビフェニルナフチルエチル基、テルフェニルナフチルエチル基、メチルフェニル-ビフェニルエチル基、メチルフェニル-ナフチルエチル基、メチルフェニル-フェニルエチル基、ジ(メチルフェニル)エチル基、ジフェニルプロピル基、ジ(ビフェニル)プロピル基、ジ(テルフェニル)プロピル基、フェニルビフェニルプロピル基、フェニルテルフェニルプロピル基、ビフェニルテルフェニルプロピル基、ジナフチルプロピル基、フェニルナフチルプロピル基、ビフェニルナフチルプロピル基、テルフェニルナフチルプロピル基、メチルフェニル-ビフェニルプロピル基、メチルフェニル-ナフチルプロピル基、メチルフェニル-フェニルプロピル基、ジ(メチルフェニル)プロピル基、ジフェニルブチル基、ジ(ビフェニル)ブチル基、ジ(テルフェニル)ブチル基、フェニルビフェニルブチル基、フェニルテルフェニルブチル基、ビフェニルテルフェニルブチル基、ジナフチルブチル基、フェニルナフチルブチル基、ビフェニルナフチルブチル基、テルフェニルナフチルブチル基、メチルフェニル-ビフェニルブチル基、メチルフェニル-ナフチルブチル基、メチルフェニル-フェニルブチル基、ジ(メチルフェニル)ブチル基等が挙げられる。

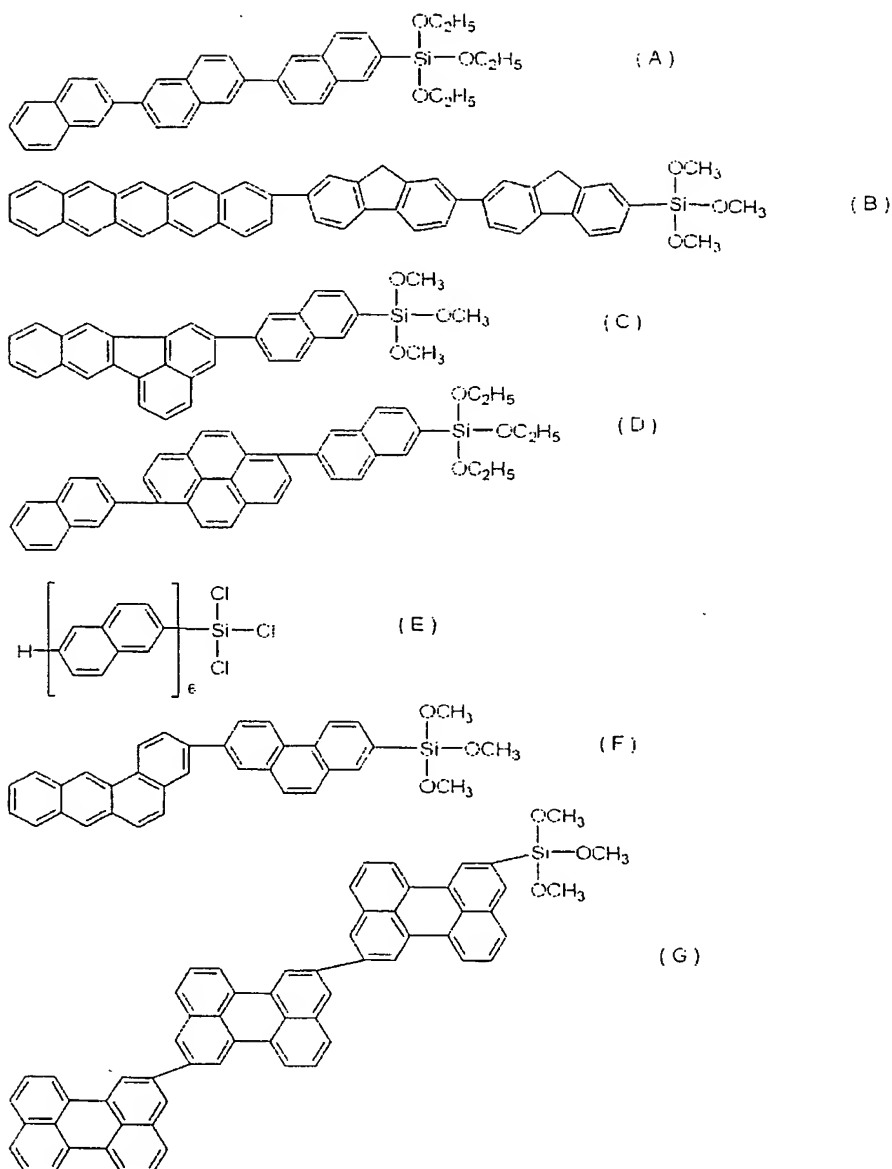
- [0066] トリアリールアルキル基の具体例としては、例えば、トリメチルメチル基、トリフェニルメチル基、トリ(ビフェニル)メチル基、トリ(テルフェニル)メチル基、フェニル-ジ(ビフェニル)メチル基、ジ(フェニル)テルフェニルメチル基、フェニルジ(テルフェニル)メチル基、トリナフチルメチル基、フェニルジ(ナフチル)メチル基、ジ(フェニル)ナフチルメチル基、ジ(テルフェニル)ナフチルメチル基、メチルフェニル-ジ(フェニル)

メチル基、メチルフェニルジ(ナフチル)メチル基、メチルフェニルジ(ビフェニル)メチル基、トリ(メチルフェニル)メチル基、トリフェニルエチル基、トリ(ビフェニル)エチル基、トリ(テルフェニル)エチル基、フェニルジ(ビフェニル)エチル基、ジ(フェニル)テルフェニルエチル基、フェニルジ(テルフェニル)エチル基、トリナフチルエチル基、フェニルジ(ナフチル)エチル基、ジ(フェニル)ナフチルエチル基、ジ(テルフェニル)ナフチルエチル基、メチルフェニルジ(フェニル)エチル基、メチルフェニルジ(ナフチル)エチル基、メチルフェニルジ(ビフェニル)エチル基、トリ(メチルフェニル)エチル基等が挙げられる。

[0067] シリル基が上記隣接分子と反応することのない基を2つ有する場合、それらの基は同一でも異なっているもよい。

なお、 $k$ が2以上の場合の化合物の具体例を下記する。

[0068] [化10]



[0069] 本発明の有機シラン化合物は機能性基を有していてもよい。機能性基には、有機溶剤への溶解性を向上させる作用、有機薄膜を形成するとき分子間相互作用を低減して非晶質膜が形成されるようにする作用、化合物のHOMOレベルの不安定化あるいはLUMOレベルの安定化を達成する作用、及び有機薄膜を形成するとき分子間相互作用を向上させて結晶質膜が形成されるようにする作用を担わせることができる。

[0070] このとき、機能性基は、反応制御の観点から、隣接分子と反応することのない基で

あることが好ましい。

(1)有機溶剤への溶解性を向上させる作用の観点からは、機能性基は疎水性を有することが好ましい。

(2)非晶質膜を形成する作用の観点からは、機能性基は当該基の分子体積が大きく、 $\pi$ 電子共役系分子の長軸方向以外の位置に結合しているものが好ましい。

(3)化合物のHOMOレベルの不安定化あるいはLUMOレベルの安定化を達成する作用の観点からは、機能性基は、電子供与性あるいは電子吸引力を有する基であることが好ましい。

(4)結晶質膜を形成する作用の観点からは、有機基の長軸方向の位置に結合しているものが好ましい。

[0071] (2)及び(3)は有機EL素子の機能性基に望まれる要件であり、(1)は有機TFTに望まれる要件である。

[0072] 機能性基は(1)〜(3)又は(1)と(4)の条件を満たしているものが最も好ましいが、機能性基は疎水性を有するものに制限されるものではない。機能性基が電子吸引力を有する場合、当該電子吸引力性基は親水性のものが多いが、そのような親水性を有する電子吸引力性基を機能性基として有する本発明の化合物(電子輸送物質)であっても、有機溶剤に対する溶解性は十分に確保できるためである。

[0073] (1)の観点

非水系溶媒への溶解性向上や、分子の界面活性の向上のために導入される機能性基(疎水基)としては、例えばアルキル基、オキシアルキル基、フルオロアルキル基、フルオロ基等が挙げられる。それらは、複数個、分岐状に結合していてもよい。特に、炭素数1〜30の直鎖炭化水素基が好ましい。また、炭素数は1〜30の範囲であることが好ましく、更には炭素数1〜8が特に好ましい。また、炭素数1〜5の範囲では、分岐状の炭化水素であってもかまわない。具体的な直鎖炭化水素基としては、メチル基、エチル基、(直鎖あるいは分岐状の)プロピル基、(直鎖あるいは分岐状の)ブチル基、(直鎖あるいは分岐状の)ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

なお、この観点における機能性基の有機基に対する結合位置は特に限定されない

。上記溶解性向上用の機能性基の数は、特に限定されず、非水系溶媒への溶解性を考慮して適宜決定できる。具体的には、1個又は2個以上存在していてもよい。

[0074] (2)及び(3)の観点

機能性基としては、例えば、置換又は無置換の、アルキル基、不飽和非環式炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、ニトリル基、ニトロ基、エステル基、オキシアリール基が挙げられる。これらの基には、エーテル結合、エステル結合等を介して更に置換又は無置換のアルキル基、シクロアルキル基が結合していてもよい。機能性基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルキル基、アリール基が挙げられる。

[0075] 好ましい機能性基の例としては、例えば、無置換のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、ジ又はトリアリールアルキル基、オキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ジアリールアミノ基、アルコキシ基、ニトリル基、ニトロ基、エステル基等が挙げられる。またこれらの機能性基のうち、アルキル基、ジ又はトリアリールアルキル基、オキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基等の電子供与性基を有する有機シラン化合物は、例えば、有機EL素子の電子輸送物質として有効に使用され得る。また、ハロゲン化アルキル基、ニトリル基、ニトロ基、エステル基等の電子吸引性基を有する有機シラン化合物は、例えば、有機EL素子の正孔輸送物質として有効に使用され得る。有機シラン化合物が2以上の機能性基を有する場合、導電性の観点から、全ての機能性基は電子供与性基又は電子吸引性基の一方からなる群から選択されることが好ましい。分子体積の大きさの観点からより好ましい機能性基としては、アルキル基、ジアリールアミノ基、又はジ又はトリアリールアルキル基である。また、機能性基の安定性を考慮すると、ニトリル基もしくはニトロ基がより好ましい。

[0076] 無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-又はsec-プロピル基、n-、sec-又はtert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ヘンエイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基及びトリア

コンチル基が挙げられる。

[0077] 置換アルキル基としては、ハロゲン原子が結合したハロゲン化アルキル基、アリー  
ル基が二つ結合したジアリールアルキル基や、三つ結合したトリアリールアルキル基  
が挙げられる。

[0078] ハロゲン化アルキル基は炭素数1〜10、特に1〜4のものが好ましく、具体例として  
モノクロロエチル基、トリフルオロエチル基、トリクロロエチル基等が挙げられる。

[0079] ジアリールアルキル基の具体例として、例えば、ジフェニルメチル基、ジ(ビフェニル  
ル)メチル基、ジ(テルフェニルル)メチル基、フェニルビフェニルメチル基、フェニル  
テルフェニルメチル基、ビフェニルルテルフェニルメチル基、ジナフチルメチル基、  
フェニルナフチルメチル基、ビフェニルルナフチルメチル基、テルフェニルルナフチル  
メチル基、メチルフェニル−ビフェニルメチル基、メチルフェニル−ナフチルメチル基  
、メチルフェニル−フェニルメチル基、ジ(メチルフェニル)メチル基、ジフェニルエチ  
ル基、ジ(ビフェニルル)エチル基、ジ(テルフェニルル)エチル基、フェニルビフェニル  
ルエチル基、フェニルテルフェニルルエチル基、ビフェニルルテルフェニルルエチル基  
、ジナフチルエチル基、フェニルナフチルエチル基、ビフェニルルナフチルエチル基  
、テルフェニルルナフチルエチル基、メチルフェニル−ビフェニルルエチル基、メチルフ  
ェニル−ナフチルエチル基、メチルフェニル−フェニルエチル基、ジ(メチルフェニル)  
エチル基、ジフェニルプロピル基、ジ(ビフェニルル)プロピル基、ジ(テルフェニルル)  
プロピル基、フェニルビフェニルルプロピル基、フェニルテルフェニルルプロピル基、ビ  
フェニルルテルフェニルルプロピル基、ジナフチルプロピル基、フェニルナフチルプロ  
ピル基、ビフェニルルナフチルプロピル基、テルフェニルルナフチルプロピル基、メチ  
ルフェニル−ビフェニルルプロピル基、メチルフェニル−ナフチルプロピル基、メチルフ  
ェニル−フェニルプロピル基、ジ(メチルフェニル)プロピル基、ジフェニルブチル基、  
ジ(ビフェニルル)ブチル基、ジ(テルフェニルル)ブチル基、フェニルビフェニルルブチ  
ル基、フェニルテルフェニルルブチル基、ビフェニルルテルフェニルルブチル基、ジナ  
フチルブチル基、フェニルナフチルブチル基、ビフェニルルナフチルブチル基、テル  
フェニルルナフチルブチル基、メチルフェニル−ビフェニルルブチル基、メチルフェニ  
ル−ナフチルブチル基、メチルフェニル−フェニルブチル基、ジ(メチルフェニル)ブチ

ル基等が挙げられる。

[0080] トリアリールアルキル基の具体例としては、例えば、トリメチルメチル基、トリフェニルメチル基、トリ(ビフェニリル)メチル基、トリ(テルフェニリル)メチル基、フェニルージ(ビフェニリル)メチル基、ジ(フェニル)テルフェニリルメチル基、フェニルジ(テルフェニリル)メチル基、トリナフチルメチル基、フェニルジ(ナフチル)メチル基、ジ(フェニル)ナフチルメチル基、ジ(テルフェニリル)ナフチルメチル基、メチルフェニルージ(フェニル)メチル基、メチルフェニルージ(ナフチル)メチル基、メチルフェニルージ(ビフェニリル)メチル基、トリ(メチルフェニル)メチル基、トリフェニルエチル基、トリ(ビフェニリル)エチル基、トリ(テルフェニリル)エチル基、フェニルージ(ビフェニリル)エチル基、ジ(フェニル)テルフェニリルエチル基、フェニルジ(テルフェニリル)エチル基、トリナフチルエチル基、フェニルジ(ナフチル)エチル基、ジ(フェニル)ナフチルエチル基、ジ(テルフェニリル)ナフチルエチル基、メチルフェニルージ(フェニル)エチル基、メチルフェニルージ(ナフチル)エチル基、メチルフェニルージ(ビフェニリル)エチル基、トリ(メチルフェニル)エチル基等が挙げられる。

[0081] 不飽和非環式炭化水素基としては、上記置換又は無置換のアルキル基の炭素-炭素結合のいずれかが不飽和である化合物が挙げられる。

[0082] 無置換のシクロアルキル基は炭素数4〜8、特に5〜7のものが好ましく、具体例としてシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基が挙げられる。置換シクロアルキル基は、無置換のシクロアルキル基の任意の位置に、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基等が結合した基が挙げられる。

[0083] 無置換のアリール基は、炭素数5〜18、特に炭素数6の芳香族環が1個から3個にて構成された基であることが好ましい。ヘテロ原子として、硫黄原子が含まれていてもよい。また、置換アリール基は、少なくとも1個の炭素数1〜4のアルキル基をo-位、m-位又はp-位のいずれかに有していてもよい。炭素数1〜4のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、sec-プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。アリール基の具体例として、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、テルフェニリル等の無置換のアリール基、p-(tert-ブチル)フェニル基、m-ジエチルフェニル基、p-プロピルビフェニリル基等の置換アリール基が

挙げられる。

[0084] アミノ基としては、無置換のアミノ基以外に、例えば、N, N-ジフェニルアミノ基、N, N-ジ(ビフェニリル)アミノ基、N, N-ジ(テルフェニリル)アミノ基、N-フェニルN-ビフェニリルアミノ基、N-フェニルN-テルフェニリルアミノ基、N-ビフェニリルN-テルフェニリルアミノ基、N, N-ジナフチルアミノ基、N-フェニルN-ナフチルアミノ基、N-ビフェニリルN-ナフチルアミノ基、N-テルフェニリルN-ナフチルアミノ基、N-メチルフェニル-N-ビフェニリルアミノ基、N-メチルフェニル-N-ナフチルアミノ基、N-メチルフェニル-N-フェニルアミノ基、N, N-ジ(メチルフェニル)アミノ基等の置換アミノ基が挙げられる。

[0085] アルコキシ基は炭素数1-6、特に3-4のものが好ましく、直鎖状又は分枝状いずれのものでもよいが、より好ましくは分枝状のものである。好ましい具体例として2-プロピルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基等が挙げられる。

[0086] エステル基は $-\text{COOR}'$ あるいは $-\text{OCOR}'$  ( $\text{R}'$ はアルキル基又はアリール基であり、それらはそれぞれ「隣接分子と反応することのない基」としてのアルキル基又はアリール基と同様である)で表される基である。具体例として、例えば、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{COOPh}$ 、 $-\text{COO}(\text{Ph})_2$ 、 $-\text{COO}(\text{Ph})_3$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCOCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{OCO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OCOPh}$ 、 $-\text{OCO}(\text{Ph})_2$ 、 $-\text{OCO}(\text{Ph})_3$  ( $\text{Ph}$ はフェニル基)等が挙げられる。

[0087] オキシアリール基は、水酸基の水素原子がアリール基で置換されてなる基であり、含まれるアリール基は、上記と同様である。オキシアリール基の具体例として、例えば、フェニルオキシ基、ビフェニリルオキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。

[0088] 具体的な機能性基で置換された縮合多環式炭化水素化合物としては、例えばアルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノナフタレン、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノアントラセン、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノテトラセン、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノペンタセン、



アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノヘキサセン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノヘプタセン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノオクタセン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノアセナフテン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノフェナレン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノペリレン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノフルオランテン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノコロネン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノオバレン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノフルオレン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノジベンゾフラン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノジベンゾチオフェン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノカルバゾール、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノフェナントレン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノクリセン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノテトラフェン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノペンタフェン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノヘキサフェン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノヘプタフェン、  
アルキル、シクロアルキル、アリール又はアミノオクタフェン等が挙げられる。

[0089] なお、この観点における機能性基の縮合多環式炭化水素化合物に対する結合位置は、この化合物の長軸方向以外の位置であることが好ましい。また、機能性基が、長軸方向以外の位置に結合していさえすれば、長軸方向にも結合していてもよい。この観点における機能性基の数は、特に限定されず、機能性基の分子体積を考慮して適宜決定できる。具体的には、1個又は2個以上存在していてもよい。

[0090] (4)の観点

有機TFTに使用する場合、機能性基は、置換又は無置換の直鎖アルキル基が好ましく、その中でも、炭素数1〜30のアルキル基がより好ましく、更に好ましくは炭素

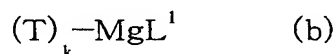
数1〜4あるいは12〜30のアルキル基である。炭素数1〜4の疎水基は、機能性基自体には結晶性はないが、得られる膜の配向性の低下への影響が小さいため好ましい。また、炭素数12〜30の機能性基はそれ自体にも分子間の配向性があり、更に得られる膜を強固にパッキングできるため好ましい。

[0091] 特に好ましい有機TFT用の機能性基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ヘンエイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基及びトリアコンチル基等が挙げられ、これら疎水基の1又はそれ以上の水素原子がハロゲン原子によって置換されていてもよい。

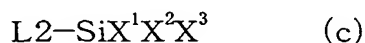
[0092] なお、この観点における機能性基の縮合多環式炭化水素化合物に対する結合位置は、この化合物の長軸方向の位置であることが好ましい。また、機能性基は、長軸方向の位置以外に結合していないことが好ましい。この観点における機能性基の数は、特に限定されず、機能性基の配向性を考慮して適宜決定できる。具体的には、1個又は2個以上存在していてもよい。

[0093] (製造方法)

本発明の有機化合物(a)は、一般式(b)；



(式中、T及びkはそれぞれ一般式(a)と同様である； $L^1$ はハロゲン原子である)で表される化合物と、一般式(c)；



(式中、L2は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1〜4のアルコキシ基である； $X^1$ 〜 $X^3$ はそれぞれ一般式(a)と同様である)で表される化合物とをグリニヤール反応させることによって製造可能である。

[0094] 反応温度は、例えば、−100〜150℃が好ましく、より好ましくは−20〜100℃である。反応時間は、例えば、0.1〜48時間程度である。反応は、通常、反応に影響の

ない有機溶媒中で行われる。反応に悪影響のない有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、トルエン等の脂肪族又は芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF) 等のエーテル系溶媒、四塩化炭素、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらは単独で又は混合液として用いることができる。なかでも、ジエチルエーテル、THF及び四塩化炭素が好適である。反応は、任意に触媒を用いてもよい。触媒としては、白金触媒、パラジウム触媒、ニッケル触媒等、触媒として公知のものを用いることができる。

[0095] このようにして得られる有機シラン化合物(a)は、公知の手段、例えば転溶、濃縮、溶媒抽出、分留、結晶化、再結晶、クロマトグラフィー等により反応溶液から単離、精製することができる。

[0096] 上記一般式(b)で表される化合物(以下、化合物(b)という;グリニヤール試薬)は、前記と同様の有機溶媒中、一般式(b-1);



(式中、T、k及び $L^1$ はそれぞれ一般式(b)と同様である)で表される化合物を金属マグネシウムと反応させることによって得ることができる。

[0097] 化合物(b-1)は、一般式(b-2);



(式中、T及びkはそれぞれ一般式(b)と同様である)で表される化合物を四塩化炭素等の溶媒中、N-クロロスクシンイミド(NCS)、N-ブロモスクシンイミド(NBS)等を用いて、所定の位置でハロゲン化することによって得ることができる。

[0098] 化合物(b-2)は、Tを誘導する縮合多環式炭化水素化合物をグリニヤール反応によって連結させることによって得ることができる。例えば、一般式(b-3);



(式中、Ta及びTbは一般式(b)におけるTと同様であり、同一であっても、又は異なってもよい)で表される化合物は、一般式(b-4)で表される化合物又は一般式(b-5)で表される化合物の一方の化合物を用いたグリニヤール試薬を調製し、該グリニヤール試薬と、他方の化合物のハロゲン化物とを反応させることにより得ることがで

きる。

[0099] Ta-H (b-4)

(式中、Taは一般式(b-3)と同様である)

Tb-H (b-5)

(式中、Tbは一般式(b-3)と同様である)

例えば、化合物(b-4)を用いてグリニヤールを調製する場合、一般的には、該化合物の所定部位をハロゲン化し、該ハロゲン原子にマグネシウム等の金属を作用させてグリニヤール試薬を調製する。次いで、該グリニヤール試薬を、化合物(b-5)のハロゲン化物と反応させればよい。この場合、特に、化合物(b-4)の両端をジハロゲン化し、両方のハロゲン原子にマグネシウム等の金属を作用させて調製したグリニヤール試薬を、化合物(b-5)のモノハロゲン化物と反応させると、化合物(b)に対応する化合物を得ることができる。

[0100] 所望の縮合多環式炭化水素化合物を新たに用いて、上記のようなグリニヤール反応を適宜繰り返して行うことにより、kが3以上の化合物(b-2)を得ることができる。

[0101] 化合物(b-4)及び化合物(b-5)に対応するような縮合多環式炭化水素化合物及びそのハロゲン化物は市販品として入手することもできるし、又は合成することもできる。

例えば、2-ブロモナフタレンはCAS. No. 90-11-9として登録されている公知の物質であり、市販品として入手可能である。

また例えば、2, 7-ジブロモフルオレンはCAS. No. 16433-88-8として登録されている公知の物質であり、市販品として入手可能である。

[0102] また例えば、2-ブロモフルオレンはCAS. No. 1133-80-8として登録されている公知の物質であり、市販品として入手可能である。

また例えば、ベンゾ[k]フルオランテンはCAS. No. 207-08-9として登録されている公知の物質であり、市販品として入手可能である。

また例えば、1-ブロモピレンはCAS. No. 1714-29-0として登録されている公知の物質であり、市販品として入手可能である。

[0103] また例えば、ペリレンはCAS. No. 198-55-0として登録されている公知の物質で

あり、キシダ化学より純度99%で市販品として入手可能である。

また例えば、1-ベンゾアントラセンはCAS. No. 56-55-3として登録されている公知の物質であり、市販品として入手可能である。

また例えば、フェナントレンはCAS. No. 85-01-8として登録されている公知の物質であり、市販品として入手可能である。

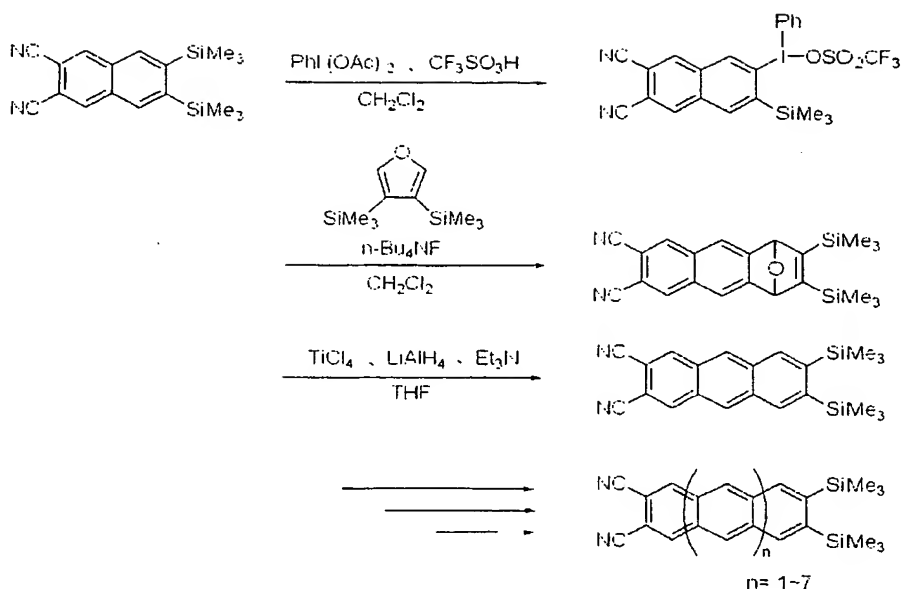
また、例えばテトラセンは東京化成より純度97%以上で入手可能である。

[0104] より具体的な製造方法を下記する。

縮合多環式炭化水素化合物は市販品として入手可能であるが、例えば、(A)原料の所定位置にトリフラート基を挿入後、フラン誘導体と反応させ、続いて酸化させる手法(ルートA1〜A5参照)、及び(B)原料の所定位置にアセチレン誘導体を付与した後、アセチレン基同士を閉環反応させる手法(ルートB1〜B5参照)等によって合成可能である。特に、上記手法(A)を採用する場合、フラン誘導体又は原料に予め機能性基を導入しておくことにより、縮合多環式炭化水素化合物を合成すると同時に機能性基をこの化合物に導入することができる(ルートA1〜A5参照)。また、上記手法(B)を採用する場合、原料に予め機能性基を導入しておくことにより、縮合多環式炭化水素化合物を合成すると同時にこの化合物に機能性基を導入することができる(ルートB1参照)。これらの手法を用いた縮合多環式炭化水素化合物の合成ルートの一例を以下に示す。

[0105] [化11]

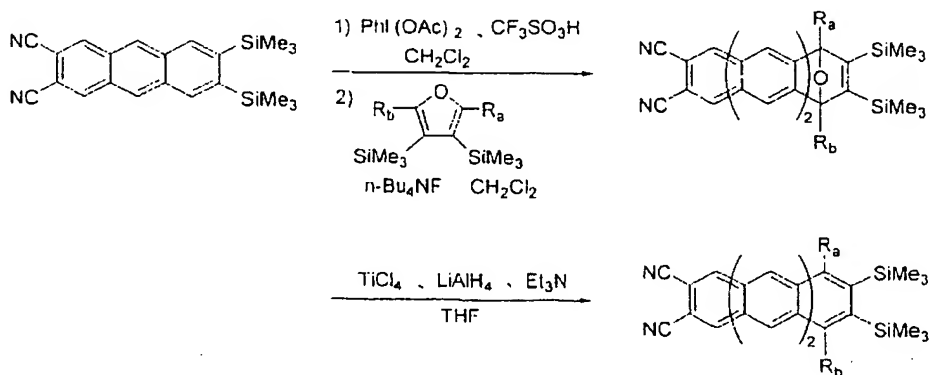
ルート A 1



[0106] また、上記方法(1)では、アセン骨格のベンゼン環を一つずつ増やす方法であるため、例えば原料化合物の所定部分に反応性の小さな官能基あるいは保護基が含まれていても同様に有機シラン化合物を合成できる。この場合の例を以下に示す。

[0107] [化12]

ルート A 2

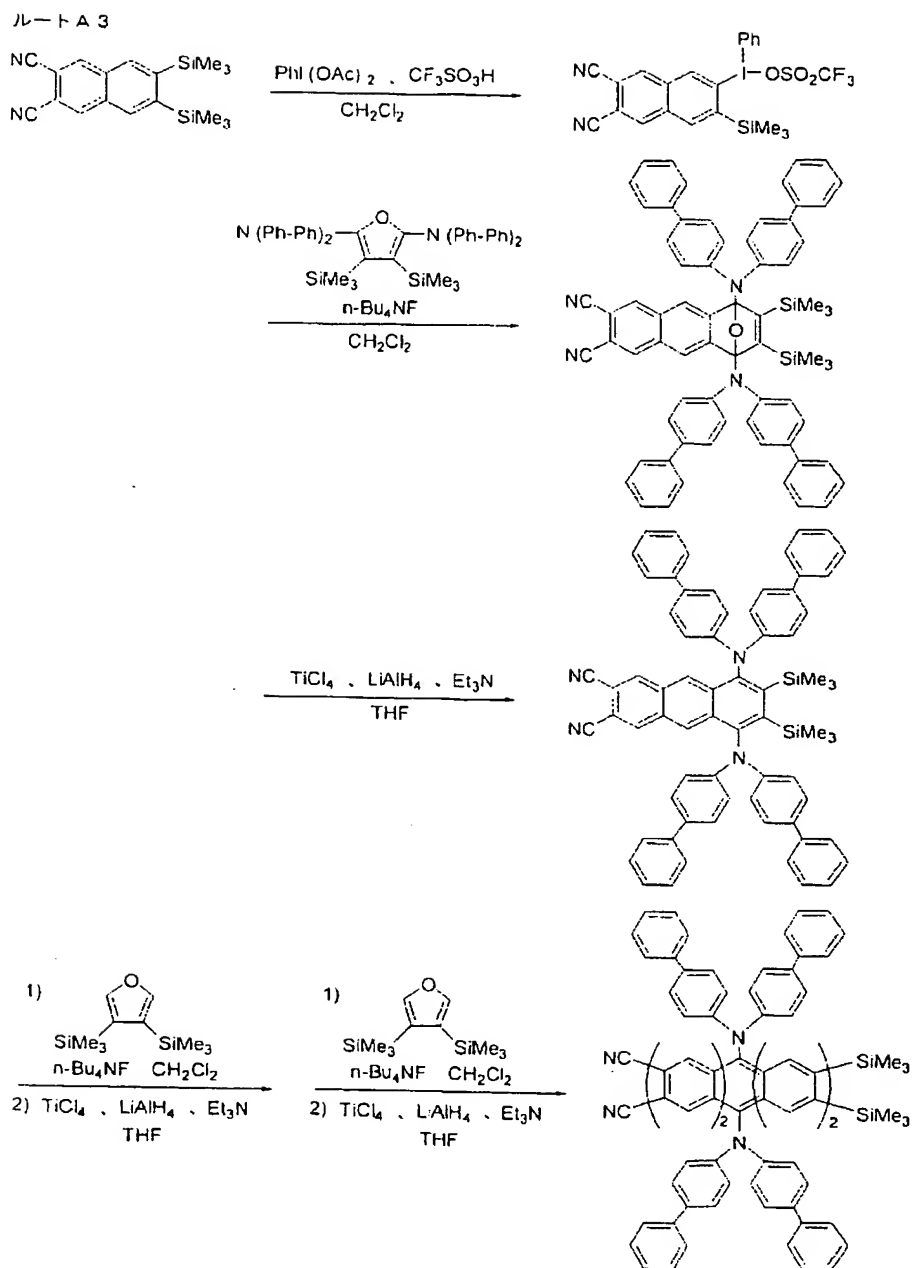


[0108] なお、 $\text{R}_a, \text{R}_b$ は、炭化水素基やエーテル基等の反応性の小さな官能基あるいは保護基であることが好ましい。

[0109] また、上記方法(2)の反応式中、2つのアセトニトリル基及びトリメチルシリル基を有する出発化合物を、これら基が全てトリメチルシリル基である化合物に変更してもよい。また、上記反応式中、フラン誘導体を使用した反応後、反応物をヨウ化リチウム及

びDBU (1, 8-diazabicyclo[5. 4. 0]undec-7-ene) 下で、還流させることで、出発化合物よりベンゼン環数が1つ多く、かつヒドロキシル基が2つ置換した化合物を得ることができる。更に、この化合物のヒドロキシル基を公知の方法でプロモ化し、プロモ基をグリニヤール反応に付せば、プロモ基の位置に機能性基を導入することができる。

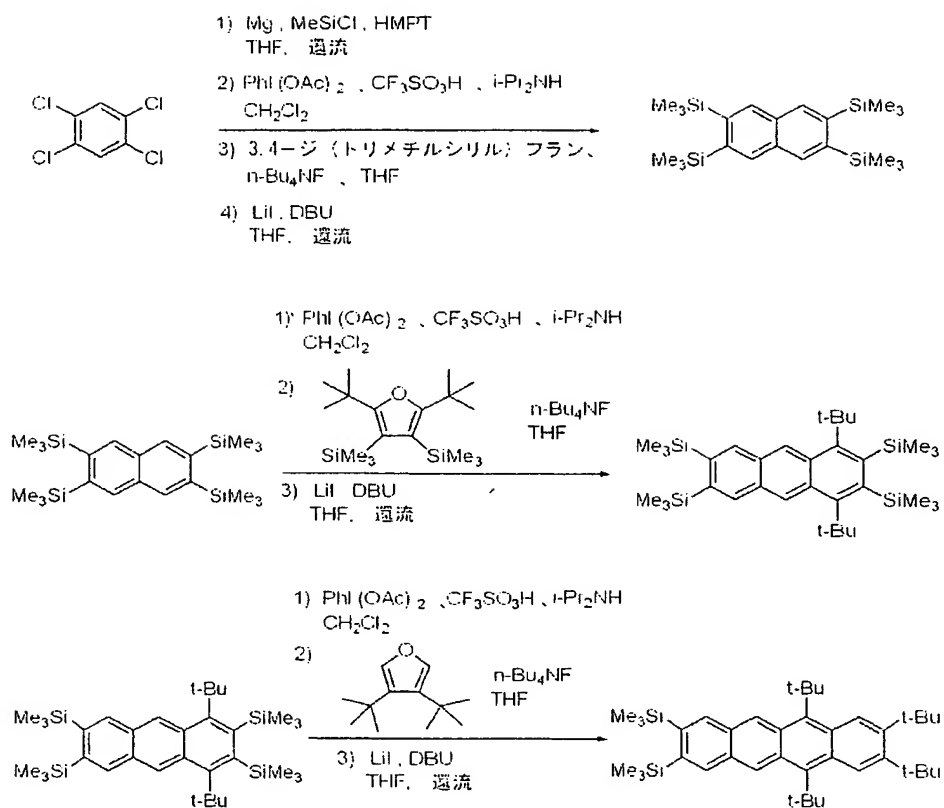
[0110] [化13]





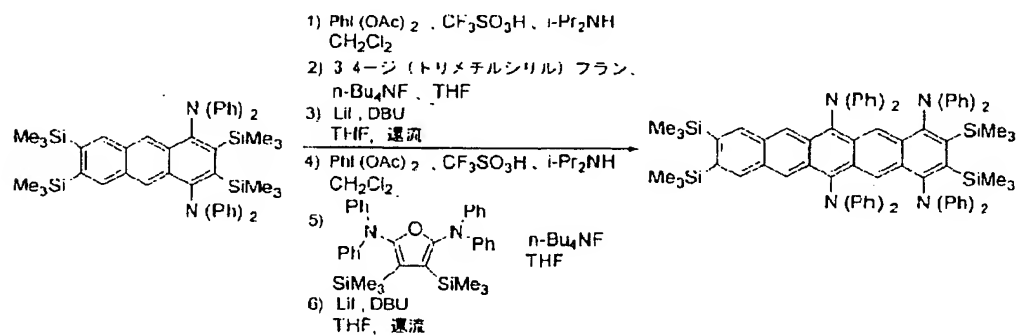
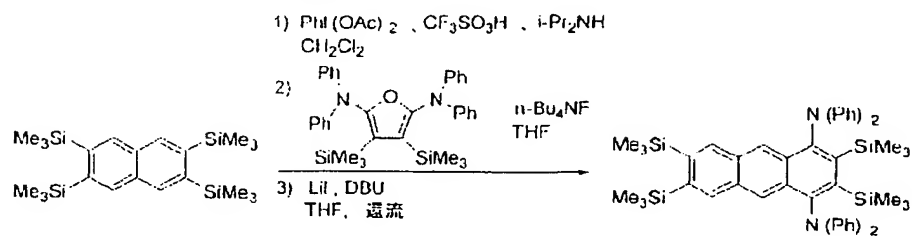
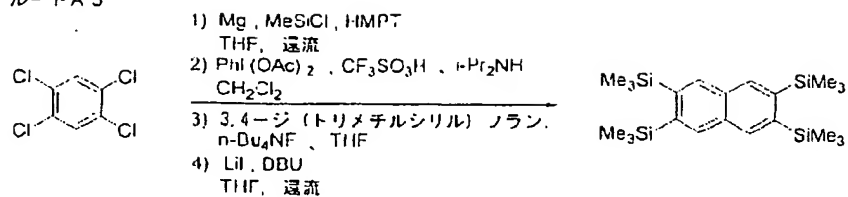
[0111] [化14]

ルートA4

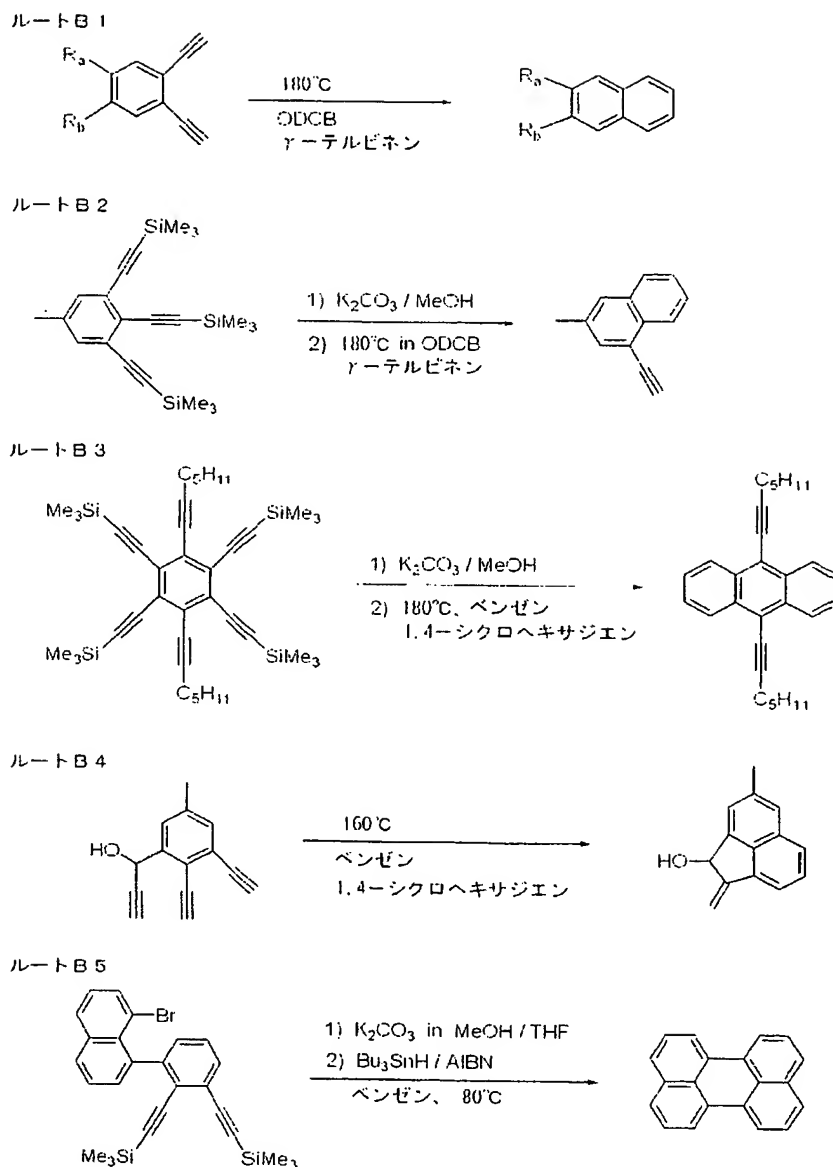


[0112] [化15]

ルート A 5



[0113] [化16]



[0114] (式中、 $R_a$  及び  $R_b$  はそれぞれ独立して前記機能性基と同様である)

機能性基は、所望により縮合多環式炭化水素化合物の所定部位をハロゲン化させ、機能性基含有化合物と反応させることによって導入可能である。機能性基が既に導入されている場合にはその必要はない。

[0115] 機能性基含有化合物は、縮合多環式炭化水素化合物のハロゲン化部位との反応によって当該部位に機能性基を導入し得るものである。

[0116] 具体的には、例えば、機能性基がアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ジ

又はトリアルールアルキル基の場合には当該機能性基を有するグリニヤール試薬が使用可能である。また例えば、機能性基がジアリールアミノ基の場合にはジアリールアミンが使用可能である。また例えば、機能性基がアルコキシ基、オキシアリール基の場合にはそれらの基を有するアルコールが使用可能である。また例えば、機能性基がハロゲン化アルキル基の場合にも、当該機能性基を有するグリニヤール試薬が使用可能である。また例えば、機能性基がニトリル基、ニトロ基、エステル基の場合には、原料化合物からの合成過程にて付与し、かつ、その後の反応経路を穏やかなルートにする手法が使用可能である。なお、穏やかな反応経路を選択できない場合には、その反応の前後に、保護／脱保護反応を利用することができる。保護／脱保護反応に用いる保護基とは、例えばトリメトキシシリル基が挙げられる。

[0117] 機能性基導入時の反応条件としては機能性基を導入できる限り特に制限されない。通常は反応に影響のない有機溶媒中で1〜48時間還流することで導入できる。反応に影響のない有機溶媒としては後述と同様の有機溶媒が使用可能である。

[0118] シリル基は、所望により縮合多環式炭化水素化合物の所定部位をハロゲン化させ、一般式；



(式中、 $X^1-X^3$ は前記と同様である； $X^4$ は水素原子又はハロゲン原子、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、好ましくは水素原子又は塩素原子である)で表されるシラン誘導体と反応させることによって導入可能である。所定部位が既にハロゲン化されているにはハロゲン化の必要はない。

[0119] 好ましいシラン誘導体の具体例として、例えば、トリエトキシシラン、ジ(tert-ブチル)モノメトキシシラン、テトラクロロシランが挙げられる。

[0120] シリル基導入時の反応条件としてはシリル基を導入できる限り特に制限されない。具体的には、反応温度は、例えば、 $-100\sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ である。反応時間は、例えば、0.1〜48時間程度である。反応は、通常、反応に影響のない有機溶媒中で行われる。反応に影響のない有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、ペンタン等の脂肪族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、ニトロベ

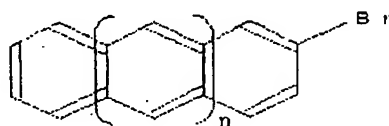
シゼン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等の塩素系炭化水素類等が挙げられる。これらは単独で又は混合液として用いることができる。

中でも、エーテル類、塩素系炭化水素類、芳香族炭化水素類が好適であり、特に、THF、ジエチルエーテル、クロロホルム、ニトロベンゼン、トルエンが好適である。反応は、任意に触媒を用いてもよい。触媒としては公知のものを用いることができ、例えば、銅触媒、白金触媒、パラジウム触媒、ニッケル触媒等が挙げられる。

[0121] 例えば、機能性基としての疎水基を2つ有する有機シラン化合物は、以下の方法により合成できる。

まず、式(1-1)

[0122] [化17]



(1-1)

[0123] (式中、nは0～10である)

にて表されるナフタレン誘導体と $R^3-Br$  ( $R^3$ は疎水基である)とをグリニヤール反応を用いて、反応させることによって

式(1-2)

[0124] [化18]



(1-2)

[0125] (式中、n及び $R^3$ は上記と同義である)

にて表される中間体を形成する第一の工程と、

前記中間体の $R^3$ の $\alpha$ 炭素をブロモ化させたのちに、 $R^4-Br$  ( $R^4$ は疎水基である)とグリニヤール反応させることによって、式(1-3)

[0126] [化19]



(1-3)

[0127] (式中、 $n$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は上記と同義である)

を形成する第二の工程と、

式(1-3)にて表される中間体をブロモ化させた式(1-4)

[0128] [化20]



(1-4)

[0129] (式中、 $n$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は上記と同義である)

あるいは式(1-5)

[0130] [化21]



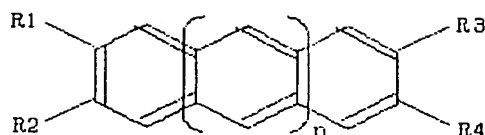
(1-5)

[0131] (式中、 $n$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は上記と同義である)

にて表される中間体を得る第三の工程と、

式(1-4)及び(1-5)で表される中間体と、 $\text{H-SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$  (ただし、 $\text{X}^1-\text{X}^3$ は同一又は異なって、 $\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$  ( $m=0-9$ )で表されるアルコキシ基あるいはハロゲン原子である)で表されるケイ素化合物とを反応させる第四の工程によって下記式(I)'に対応する有機シラン化合物を合成できる。

[0132] [化22]

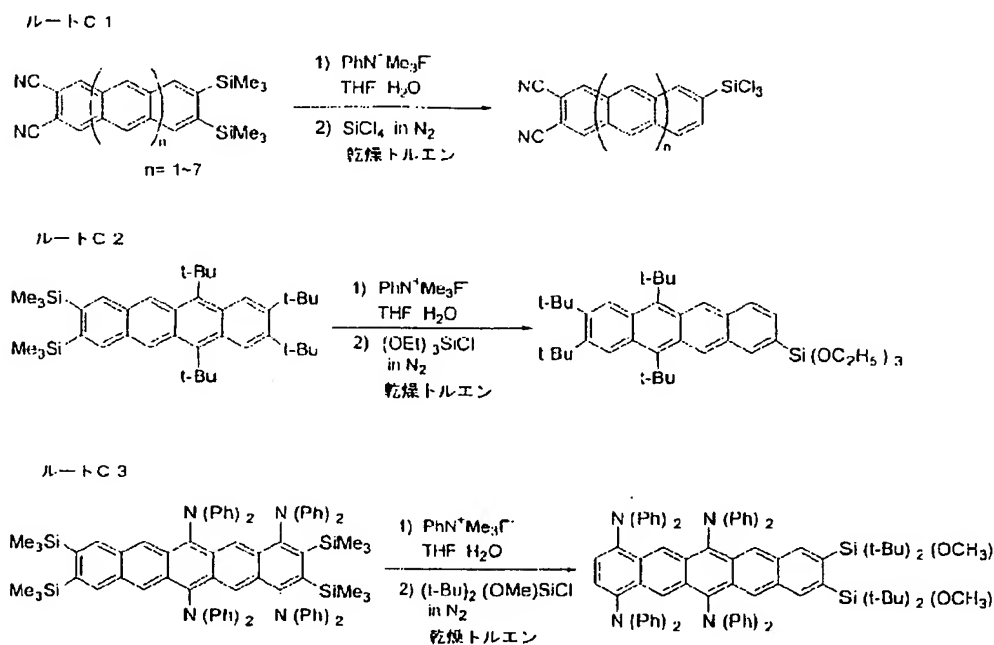


(1)'

[0133] (式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $X^1-X^3$ は、上記と同義である)

縮合多環式炭化水素化合物の所定部位にトリメチルシリル基等の残基が存在し、ハロゲン化が起こり難いときは、以下に示すような反応に基づいてシリル基を導入すればよい。下記反応の出発物質はルートA1により合成された縮合多環式炭化水素化合物である。

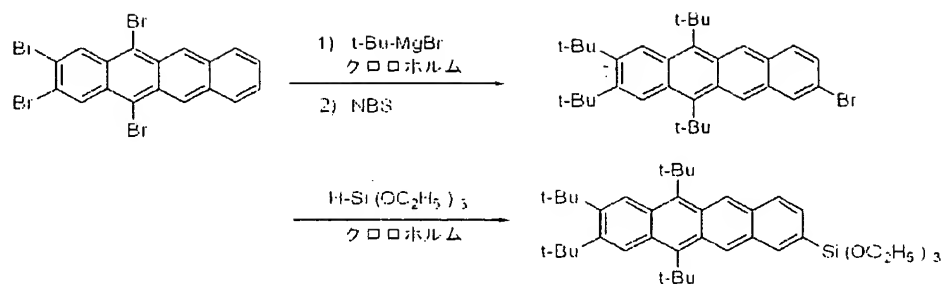
[0134] [化23]



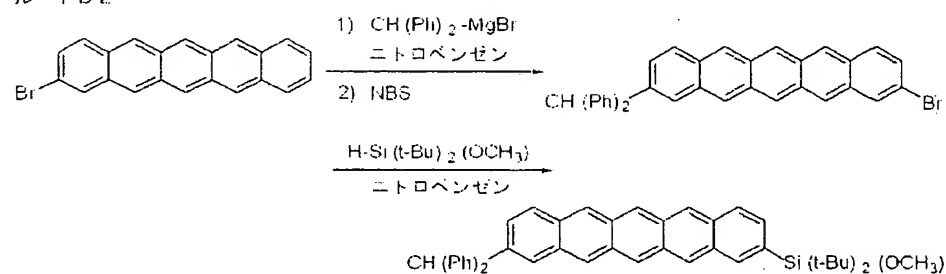
[0135] 機能性基及びシリル基の導入ルートの一例を以下に示す。

[0136] [化24]

ル・トD1



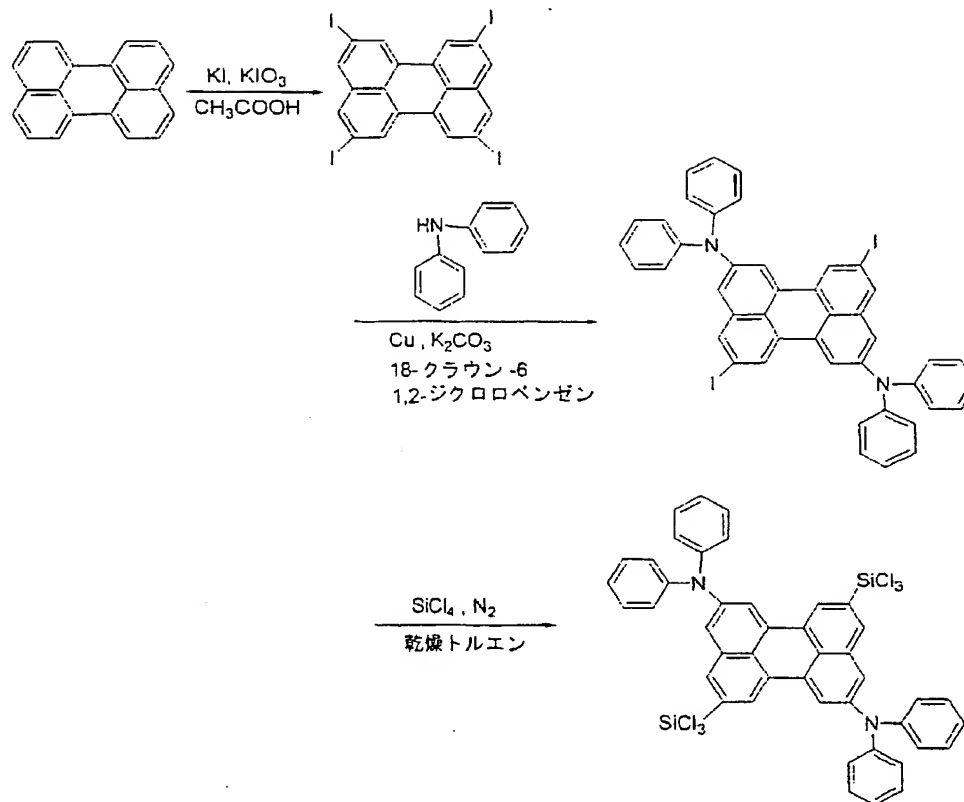
ル・トD2



[0137] また、側鎖として、窒素原子が2個の芳香族環基で置換された2級アミノ基をペリレン骨格に挿入する手法としては、あらかじめ側鎖の挿入部分をハロゲン化させた後に、金属触媒存在下で上記2級アミノ基をカップリングさせる手法が挙げられる。例えば上記ペリレン骨格の場合、例えば以下の手法により2級アミノ基を挿入できる。



[0138] [化25]



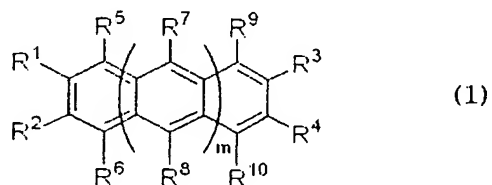
[0139] このような方法で得られる本発明の有機シラン化合物は、公知の手段、例えば転溶、濃縮、溶媒抽出、分留、結晶化、再結晶、クロマトグラフィー等により反応溶液から単離、精製することができる。

[0140] (有機EL素子用材料)

上記一般式(a)の有機シラン化合物の内、有機EL素子用材料に好適なアセン骨格を有する有機シラン化合物を下記する。

アセン骨格を有する本発明の有機シラン化合物は一般式(1)；

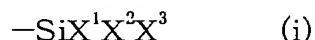
[0141] [化26]



[0142] によって表される。以下、当該化合物を有機シラン化合物(1)という。

式(1)中、 $m$ は0～10の整数であり、収率の観点から2～8、特に2～4の整数が好ましい。

- [0143]  $R^1 \sim R^{10}$ のうち少なくとも1個の基、好ましくは1又は2個、特に2個の基は一般式(i) ;



で表されるシリル基(以下、単にシリル基という)であり、少なくとも1個の基は機能性基であり、他の基は水素原子である。 $m$ が2以上のとき、全ての $R^7$ 及び $R^8$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

- [0144] 有機シラン化合物(1)は、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち少なくとも1個の基がシリル基である限り、いずれの基がシリル基であってもよいが、導電性を考慮すると好ましくは $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも1個の基がシリル基であることが好ましい。

- [0145] 本発明の有機シラン化合物(1)が上記シリル基を2以上有する場合、それらの基は一部又は全部が同一でも異なってもよい。

- [0146] 有機シラン化合物(1)は、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち少なくとも1個の基が機能性基である限り、いずれの基が機能性基であってもよいが、化合物の合成方法や収率を考慮すると好ましくは $R^3 \sim R^{10}$ のうち1～6個、特に1～4個の基が機能性基であることが好ましい。すなわち、機能性基を有しないと、当該化合物の有機溶剤への溶解度が著しく低い。一方、機能性基の数が6よりも多いと、機能性基の立体効果により、そのような数の機能性基を縮合多環式炭化水素化合物に導入することが困難である。

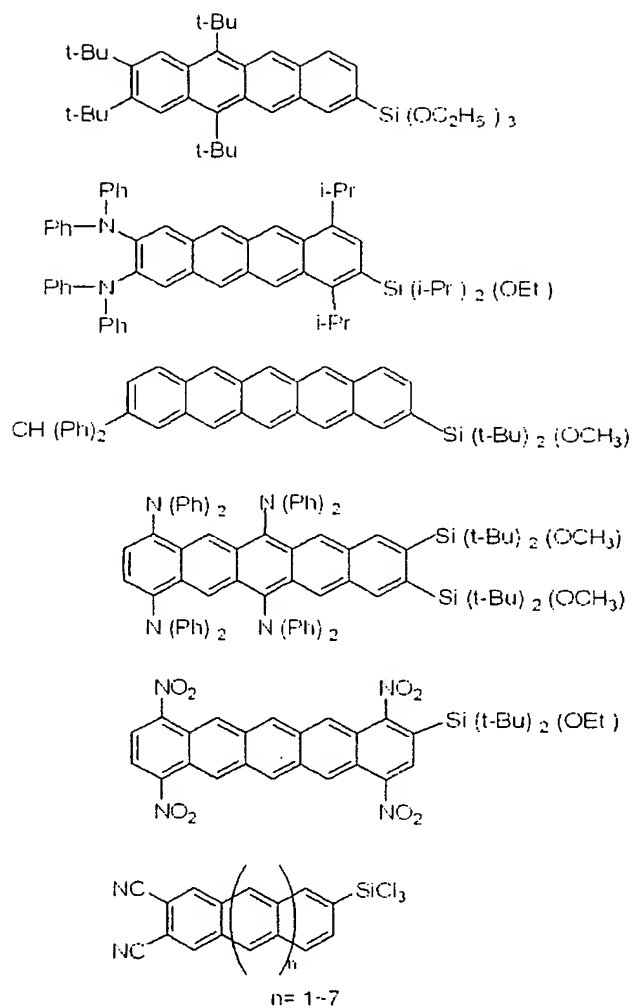
- [0147] 本発明の有機シラン化合物(1)が上記機能性基を2以上有する場合、それらの基は一部又は全部が同一でも異なってもよい。

- [0148] 例えば、有機シラン化合物(1)を発光層に含有させる場合、有機シラン化合物(1)は上記範囲内のものであれば特に制限されないが、機能性基が上記のうち置換又は無置換のアルキル基、ジアリールアミノ基、又はジ又はトリアリールアルキル基であるものを使用することが好ましい。このとき、シリル基は特に制限されず、前記と同様であればよい。例えば、一般式(1)において $m$ が上記範囲内の有機シラン化合物をAlq3と混合し、有機薄膜を形成すると、それぞれ、 $m=4$ (575nm)、 $m=5$ (620nm)、 $m=6$ (625nm)、 $m=7$ (630nm)、 $m=8$ (635nm)の発光が可能である。

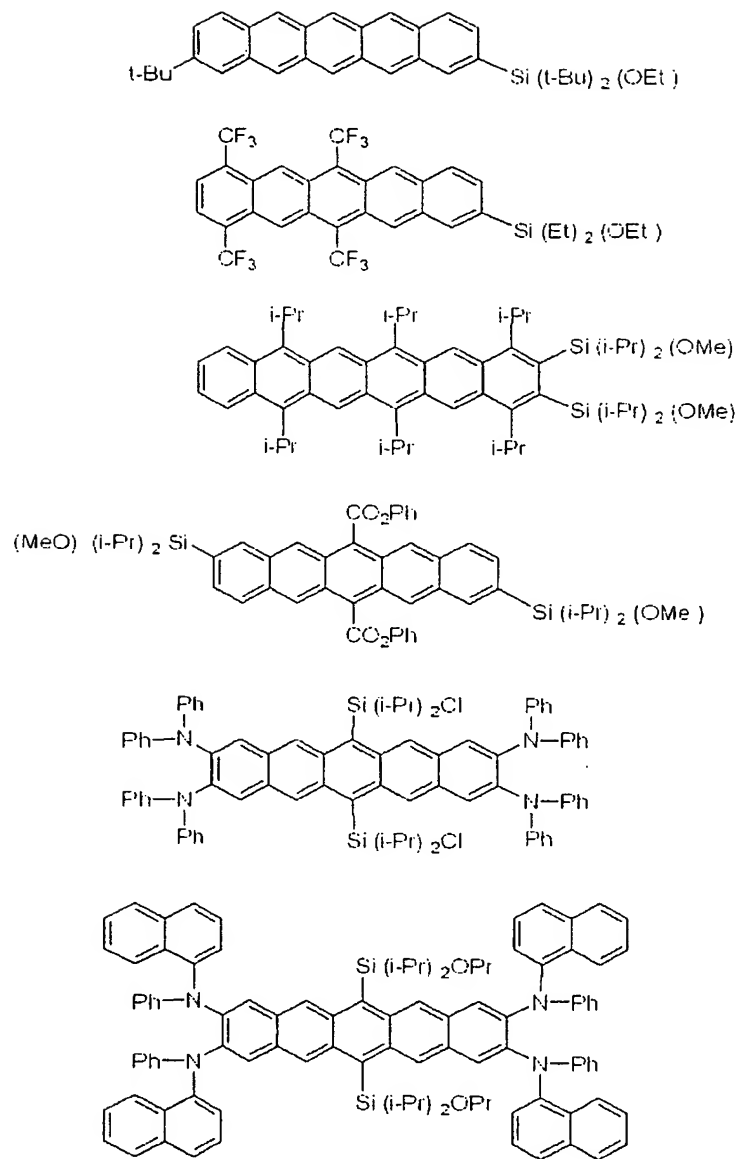
- [0149] また例えば、有機シラン化合物(1)を電子輸送層に含有させる場合、有機シラン化合物(1)は、機能性基が上記のうち電子供与性を有する基(Hammett則に基づく置換基定数 $s$ が0以上のもの)、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ジアリールアミノ基、ジ又はトリアリールアルキル基、アルコキシ基、オキシアリール基等であるものが使用される。このとき、シリル基は特に制限されず、前記と同様であればよい。
- [0150] また例えば、有機シラン化合物(1)を正孔輸送層に含有させる場合、有機シラン化合物(1)は、機能性基が上記のうち電子吸引性を有する基(Hammett則に基づく置換基定数 $s$ が0以下のもの)、例えば、ハロゲン化アルキル基、ニトリル基、ニトロ基、エステル基等であるものが使用される。このとき、シリル基は特に制限されず、前記と同様であればよい。
- [0151] 有機シラン化合物(1)を発光層、電子輸送層又は正孔輸送層のいずれの層に含有させる場合においても、発光効率や結晶性制御を考慮すると、当該化合物の構造が対称性、特に線対称性を有することが好ましい。すなわち、一般式(1)において、 $R^1$ は $R^2$ と、 $R^3$ は $R^4$ と、 $R^5$ は $R^6$ と、 $R^7$ は $R^8$ と、 $R^9$ は $R^{10}$ と、それぞれ同一の置換基であることが好ましい。特に $R^3$ は $R^4$ と、 $R^5$ は $R^6$ と、 $R^7$ は $R^8$ と、 $R^9$ は $R^{10}$ と、それぞれ同一の置換基であることが好ましい。

本発明の有機シラン化合物(1)の具体例を以下に示す。

[0152] [化27]

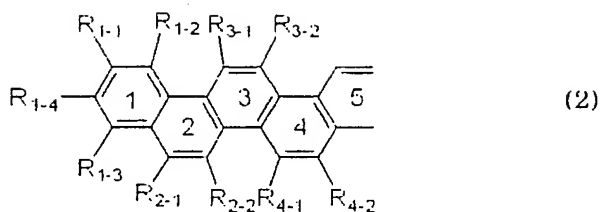


[0153] [化28]



[0154] 上記とは別のアセン骨格を有する本発明の有機シラン化合物は一般式(2):

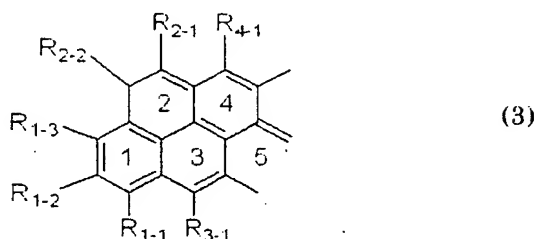
[0155] [化29]



及び一般式 (3) :

[0156] 及び一般式(3) :

[0157] [化30]



[0158] によって表される。以下、一般式(2)の化合物を有機シラン化合物(2)、一般式(3)の化合物を有機シラン化合物(3)という。有機シラン化合物(2)及び(3)が有する骨格は、いずれもベンゼン環がジグザグに結合されてなるアセン骨格である。便宜上、ベンゼン環のユニット数を上記一般式中に示す形で指定する。また、置換基の結合位置及び種類を $R_{n-m}$ として指定する。本発明の有機シラン化合物(2)及び(3)のいずれにおいても、ベンゼン環の総ユニット数 $n$ は3〜7のものが好ましい。

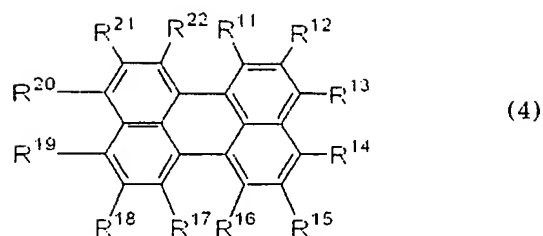
[0159] 一般式(2)のアセン骨格の好ましい具体例として、例えば、フェナントレン骨格、クリセン骨格、ピセン骨格等が挙げられる。

[0160] 一般式(3)のアセン骨格の好ましい具体例として、例えば、ピレン骨格、アントアントレン骨格等が挙げられる。

[0161] 式(2)及び(3)中、 $R_{n-m}$ にて示される全ての基のうち、少なくとも1個の基はシリル基であり、少なくとも1個、好ましくは1〜4個の基は機能性基であり、他の基はすべて水素原子である。シリル基及び機能性基はそれぞれ式(1)におけるシリル基及び機能性基と同様である。

ペリレン骨格を有する本発明の有機シラン化合物は一般式(4) ;

[0162] [化31]



[0163] によって表される。以下、当該化合物を有機シラン化合物(4)という。

式(4)中、 $R^{11}$ — $R^{22}$ のうち少なくとも1個の基、好ましくは1—2個の基はシリル基であり、少なくとも1個の基、好ましくは1—4個の基は機能性基であり、他の基は水素原子である。式(4)においてシリル基及び機能性基はそれぞれ式(1)におけるシリル基及び機能性基と同様である。

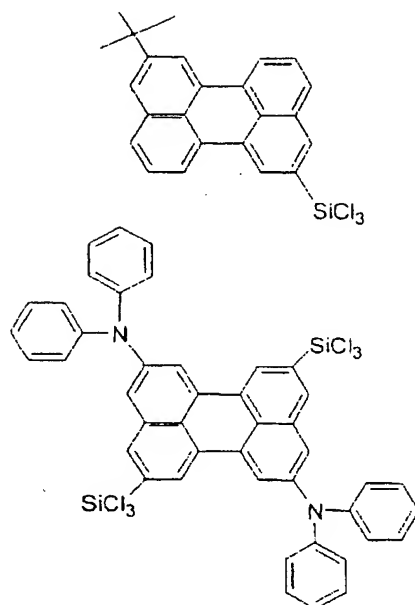
[0164] 本発明の有機シラン化合物(4)がシリル基を2以上有する場合、それらの基は一部又は全部が同一でも異なってもよい。

[0165] 本発明の有機シラン化合物(4)が機能性基を2以上有する場合、それらの基は一部又は全部が同一でも異なってもよい。

[0166] また、有機シラン化合物(4)を有機EL素子用材料として使用する場合、発光効率を考慮すると、当該化合物の構造が対称性、特に点対称性を有することが好ましい。すなわち、一般式(4)において、 $R^{11}$ は $R^{17}$ と、 $R^{12}$ は $R^{18}$ と、 $R^{13}$ は $R^{19}$ と、 $R^{14}$ は $R^{20}$ と、 $R^{15}$ は $R^{21}$ と、 $R^{16}$ は $R^{22}$ と、それぞれ同一の置換基であることが好ましい。

本発明の有機シラン化合物(4)の具体例を以下に示す。

[0167] [化32]



[0168] 縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基に機能性基を有する有機シラン化合物では、優れた導電性の膜が得られる。加えて、有機溶剤への溶解性が高められ、有機溶剤を用いた塗布法への適用が可能となる。更に、機能性基が疎水性の高い有機残基である場合、更に有機溶剤への溶解性が高められる。そのため、汎用性が顕著に向上する。更に本発明の有機シラン化合物はシリル基を有するため、化学的結合を介して基板と強固に結合可能となる。更にシリル基が親水性であり、かつ、有機残基が疎水性であることより、本発明の有機シラン化合物の界面活性が向上する。そのため、膜形成時においてシリル基が基板と相互作用し、当該化合物分子が同方向に規則的に効率よく並ぶ。更には、分子体積の大きな機能性基の存在によって隣接分子間の相互作用が低減されて非晶質とすることができる。その結果、当該化合物の導電性がより一層向上し、更に膜形成時間を短縮することができる。

[0169] シリル基を有しないと、基板との結合が弱くなり、得られる膜の耐久性が低下する。機能性基として分子体積の小さな基しか有しないと、結晶性が高められるために、非晶質膜を形成できなくなる。

[0170] (有機EL素子の構成)

本発明の有機EL素子は陽極と陰極との間に1又はそれ以上の一般式(a)に由来



する有機薄膜を含む有機薄膜を有してなるものである。

[0171] 陽極及び陰極は有機EL素子の分野で従来から使用されている、あらゆる電極が使用可能である。詳しくは、陽極は通常、光透過率が高く、かつ正孔注入特性が高い薄膜が使用され、例えば、インジウム錫酸化物(ITO)、 $\text{SnO}_2$ 、インジウム錫酸化物、亜鉛酸化物、インジウム亜鉛酸化物等のような金属酸化物又は混合金属の酸化物を使用することができ、金のように高い仕事関数を有する金属、又はPEDOT(poly[3, 4-(ethylene-1, 2-dioxy)thiophene])、ポリアニリン(polyaniline)、ポリピロール(polypyrrole)、ポリチオフェン(polythiophene)等のような高分子に電解質等のドーパント(dopant)を添加した伝導性高分子等が挙げられる。陰極は通常、電子注入特性が高い薄膜が使用され、例えば、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金等のような合金、あるいは、マグネシウム、カルシウム等、あるいは、フッ化リチウム(LiF)/アルミニウム、リチウムオキシド( $\text{Li}_2\text{O}$ )/アルミニウム等のような二層構造を有する電極等が挙げられる。

[0172] 有機薄膜は、例えば、電子輸送層、正孔輸送層、発光層からなる群から選択された1又はそれ以上の有機薄膜が組み合わされて使用される。そのような有機薄膜を用いた本発明の有機EL素子の構成として、例えば、以下に示す具体例が挙げられる。

[0173] 構成(1);陽極-発光層-陰極、  
構成(2);陽極-正孔輸送層-発光層-陰極、  
構成(3);陽極-発光層-電子輸送層-陰極、及び  
構成(4);陽極-正孔輸送層-発光層-電子輸送層-陰極。

[0174] 本発明の有機EL素子はいかなる構成を有する場合であっても、少なくとも1の有機薄膜、例えば、電子輸送層、正孔輸送層、発光層から選択される少なくとも1の有機薄膜に、有機シラン化合物が含有される。有機シラン化合物が含有されると、有機シラン化合物と、当該有機シラン化合物含有層が形成される層、例えば、陽極、陰極又は他の有機薄膜とが反応して化学的に結合され、結果として有機シラン化合物含有層と当該層が形成される層とが化学結合によって強固に結合される。そのため、それらの層間の界面において正孔や電子等のキャリアの注入・移動が効率よく起こり、全体としての発光効率が向上し駆動電圧を有効に低減可能となる。従って、全ての有

機薄膜に有機シラン化合物が含有され、有機EL素子のすべての界面において化学結合による結合がなされていることが、キャリア注入の点で好ましいが、量子収率がより高い材料を発光層に使用することによって発光層自体の発光特性を大きくする観点からは、電極と輸送層のみが化学結合を介して結合されることがより好ましい。更に、有機EL素子の製造効率の点では、より基板に近い輸送層と電極のみが化学結合を介して結合されている場合が最も好ましく、この構成においても正孔／電子輸送効率を向上させることができる。すなわち通常、透明基板上に陽極、所望の有機薄膜及び陰極を順次、積層して有機EL素子を製造することを考慮すると、正孔輸送層と陽極とが化学結合を介して結合されることがより好ましい。

[0175] 例えば、有機EL素子が上記構成(1)を有する場合、有機薄膜は発光層のみであり、当該発光層に有機シラン化合物が含有される。この場合、発光層は少なくとも下部の電極(例えば、陽極)と化学結合を介して結合される。そのような発光層は有機シラン化合物単独から構成されていてもよいし、又は有機シラン化合物と他の発光物質との混合物から構成されていてもよい。他の発光物質としては、従来から有機EL素子の発光物質として使用されている物質であれば、特に制限されず、例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(Alq3)、スチリル化合物(dimerized styryl compound)、ベンツオキサゾール(benzoxazole)誘導体及びその金属錯体、ベンツイミダゾール(benzimidazole)誘導体及びその金属錯体、ポリ(p-フェニレンビニレン)のような高分子及びその誘導体又は共重合体形態の誘導体、ポリフルオレン(polyfluorene)及びその誘導体等が挙げられる。

[0176] また例えば、有機EL素子が上記構成(2)を有する場合、有機シラン化合物は正孔輸送層又は発光層の少なくとも一方の層、好ましくは正孔輸送層のみに含有される。正孔輸送層に有機シラン化合物が含有される場合、正孔輸送層は陽極と化学結合を介して結合される。そのような正孔輸送層は有機シラン化合物単独から構成されていてもよいし、又は有機シラン化合物と他の正孔輸送物質との混合物から構成されていてもよい。他の正孔輸送物質としては、従来から有機EL素子の正孔輸送物質として使用されている物質であれば、特に制限されず、例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPD)等のトリフェニルジアミン化合物

、N, N, N', N'-テトラ-(m-トルイル)-m-フェニレンジアミン等のフェニレンジアミン化合物、3, 5-ジメチル-3', 5'-ジ三級ブチル-4, 4'-ジフェノキノン等のジフェノキノン化合物、2-(4-ビフェニル)-5-(4-三級ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール化合物等が挙げられる。上記有機シラン化合物及び他の正孔輸送物質との混合比は、有機シラン化合物の割合が1重量%~100重量%の範囲内となるように混合すればよいが、混合比率によって注入される正孔の量が変わるので、適切な注入が得られるように混合量を調整することが好ましい。殊に、有機シラン化合物と他の正孔輸送物質とが、互いに異なるエネルギー準位及び正孔に対する移動度を有する場合、化合物を選択し、最適な混合比率を見つけて出すことで、有機EL素子の構造に最適な正孔の濃度を調節することが望ましい。正孔輸送層に有機シラン化合物が含有されない場合の正孔輸送層は上記他の正孔輸送物質から構成されていればよい。

[0177] 発光層に有機シラン化合物が含有される場合、発光層は正孔輸送層と化学結合を介して結合される。そのような場合の発光層構成材料は上記構成(1)の発光層と同様である。発光層に有機シラン化合物が含有されない場合の発光層は上記構成(1)の他の発光物質から構成されていればよい。

[0178] また例えば、有機EL素子が上記構成(3)を有する場合、有機シラン化合物は電子輸送層又は発光層の少なくとも一方の層、好ましくは電子輸送層のみに含有される。電子輸送層に有機シラン化合物が含有される場合、電子輸送層は発光層と化学結合を介して結合される。そのような電子輸送層は有機シラン化合物単独から構成されていてもよいし、又は有機シラン化合物と他の電子輸送物質との混合物から構成されていてもよい。他の電子輸送物質としては、従来から有機EL素子の電子輸送物質として使用されている物質であれば、特に制限されない。なお、発光層がAlq3のように、発光する性質と同時に電子を移送できる性質を有していれば、電子輸送層は形成しなくてもかまわない。代表的な電子輸送物質の例としてはAlq3が挙げられるが、フタロシアニン銅錯化合物を使用することもできる。上記有機シラン化合物及び他の電子輸送物質との混合比は、有機シラン化合物の割合が1重量%~100重量%の範囲内となるように混合すればよいが、混合比率によって注入される電子の量が変わ

するので、適切な注入が得られるように混合量を調整することが好ましい。殊に、有機シラン化合物と他の電子輸送物質とが、互いに異なるエネルギー準位及び電子に対する移動度を有する場合、化合物を選択し、最適な混合比率を見つけ出すことで、発光素子の構造に最適な電子の濃度を調節することが望ましい。電子輸送層に有機シラン化合物が含有されない場合の電子輸送層は上記他の電子輸送物質から構成されていけばよい。

[0179] 発光層に有機シラン化合物が含有される場合、発光層は陽極と化学結合を介して結合される。そのような場合の発光層構成材料は上記構成(1)の発光層と同様である。発光層に有機シラン化合物が含有されない場合の発光層は上記構成(1)の他の発光物質から構成されていけばよい。

[0180] また例えば、有機EL素子が上記構成(4)を有する場合、図1に示すように、陽極1上に正孔輸送層2、発光層3、電子輸送層4及び陰極5を順次、積層してなっている。なお、製造効率の観点から、陽極1は通常、基板6上に予め形成されている。この場合、有機シラン化合物は正孔輸送層、電子輸送層又は発光層のうちの少なくとも1の層、好ましくは正孔輸送層又は電子輸送層の一方の層、特に電子輸送層のみに含有される。

[0181] 電子輸送層に有機シラン化合物が含有される場合、電子輸送層は発光層と化学結合を介して結合される。そのような場合の電子輸送層構成材料は上記構成(3)の電子輸送層と同様である。電子輸送層に有機シラン化合物が含有されない場合の電子輸送層は上記構成(3)の他の電子輸送物質から構成されていけばよい。

[0182] 正孔輸送層に有機シラン化合物が含有される場合、正孔輸送層は陽極と化学結合を介して結合される。そのような場合の正孔輸送層構成材料は上記構成(2)の正孔輸送層と同様である。正孔輸送層に有機シラン化合物が含有されない場合の正孔輸送層は上記構成(2)の他の正孔輸送物質から構成されていけばよい。

[0183] 発光層に有機シラン化合物が含有される場合、発光層は正孔輸送層と化学結合を介して結合される。そのような場合の発光層は上記構成(1)の発光層と同様である。発光層に有機シラン化合物が含有されない場合の発光層は上記構成(1)の他の発光物質から構成されていけばよい。

[0184] (有機EL素子の製造方法)

本発明の有機EL素子は通常、基板上に陽極、各有機薄膜及び陰極を順次積層してなっている。

[0185] 基板材料については特に制限はないが、基板側から発光光を取り出すことを考慮すると、透明あるいは半透明材料が好ましい。従って、例えば、非晶質の性質を有するガラス又はプラスチック使用することが好ましく、用途によっては金属又はウェハー(wafer)のように適切な機械強度及び表面平坦度を有する基板を使用することができる。

[0186] 陽極及び陰極は、真空蒸着法、分子線蒸着法等の蒸着法や、RFスパッタ法等の気相法を採用することによって形成可能である。陽極及び陰極の厚みは特に制限されず、通常はそれぞれ独立して50〜500nmであればよい。

[0187] 有機シラン化合物を含有しない有機薄膜は、発光層、電子輸送層又は正孔輸送層のいずれの層であっても、所定の物質を用いて、陽極及び陰極の形成方法と同様の方法を採用することによって形成可能である。

[0188] 有機シラン化合物を含有するか否かにかかわらず、発光層、電子輸送層及び正孔輸送層の厚みは特に制限されず、通常はそれぞれ独立して1〜500nmであればよい。

[0189] 有機シラン化合物を含有する有機薄膜は、所定の物質を用いて、以下に示す方法によって形成可能である。

[0190] (有機シラン化合物を含有する有機薄膜及びその形成方法)

有機シラン化合物を含有する有機薄膜は、発光層、電子輸送層又は正孔輸送層のいずれの層であっても、溶液プロセスを含む方法によって、被形成層上に化学結合を介して結合されながら、非晶質膜として形成可能である。被形成層とは有機シラン化合物含有層が形成されるべき層を意味するものとする。例えば、前記構成(1)において発光層に有機シラン化合物を含有させる場合、被形成層は陽極を指す。また例えば、前記構成(2)において正孔輸送層に有機シラン化合物を含有させる場合、被形成層は陽極を指す。また例えば、前記構成(3)及び(4)において電子輸送層に有機シラン化合物を含有させる場合は被形成層、発光層を指す。

- [0191] 溶液プロセスを含む薄膜形成方法として、例えば、化学的吸着法、LB法(Langmuir Blodgett法)、ディッピング法、スピンコート法、キャスト法等の公知の方法が採用可能である。以下、有機シラン化合物を用いて有機薄膜を形成したときの薄膜構成及びその形成方法について述べる。
- [0192] 図2は、有機シラン化合物を用いて形成された有機薄膜の概略構成図の一例である。図2においては、例えば、前記一般式(1)において $R^1-R^2$ の一方がシリル基であり、かつ $R^3-R^4$ 及び $R^9-R^{10}$ のうち少なくとも1個の基が機能性基13である有機シラン化合物を使用すると、被形成層11上に有機基12がシラノール結合( $-Si-O-$ )を介して結合されながら非晶質の有機薄膜10が形成されることが示されている。すなわち、シリル基が有するアルコキシ基もしくはハロゲン原子が結果としてエーテル結合( $-O-$ )に変換され、該エーテル結合によって有機シラン化合物、ひいては当該化合物を含有する有機薄膜10が被形成層11上に結合される。また機能性基13の立体障害によって隣接分子間の分子間距離が大きくなるので、隣接分子間の分子間相互作用(ファンデルワールス相互作用)が小さくなる。そのため、化合物分子は図2に示したように、規則的に並びつつも結晶化することなく、適度にランダムに配向し、導電性に優れた有機薄膜10を得ることができる。
- [0193] 図2において薄膜は単分子層構造を有しているが、そのような構造は例えば、化学結合法により形成することができる。詳しくは、有機シラン化合物を有機溶剤に溶解する。得られた溶液中に、表面に水酸基を有する被形成層を含む基体を一定時間浸漬させることにより有機シラン化合物を被形成層と結合させる。このときのメカニズムの詳細は一般的に、以下に示す機構A1及びB1が複合的に関与しているものと考えられる。
- [0194] 機構A1;有機シラン化合物(シリル基)が有するアルコキシ基あるいはハロゲン原子は有機溶剤中にわずかに含まれる水分子によって加水分解されて水酸基に変換され、当該水酸基と被形成層の水酸基との間で脱水反応が起こる。
- [0195] 機構B1;有機シラン化合物(シリル基)が有するアルコキシ基あるいはハロゲン原子と被形成層の水酸基との間でそれぞれ、脱アルコール反応あるいは脱ハロゲン化水素反応が起こる。

- [0196] それらの結果としてシリル基のケイ素原子と被形成層とはエーテル結合(—O—)を介して化学的に結合されと考えられる。
- [0197] このような機構による成膜は化学結合法のみならず、スピンコート法、ディッピング法等、他の溶液プロセスによっても容易に達成できる。
- [0198] また、図2における単分子層構造はLB法によっても容易に形成可能である。詳しくは、有機シラン化合物を有機溶剤に溶解する。得られた溶液を水面上に滴下し、水面上に薄膜を形成する。その状態で水面上に圧力を加え、水酸基を表面に有する被形成層を含む基体を引き上げることによって有機シラン化合物を被形成層と結合させる。このときのメカニズムの詳細は一般的に、以下に示す機構C1ならびに上記機構A1及びB1が複合的に関与しているものと考えられる。
- [0199] 機構C1;有機シラン化合物(シリル基)が有するアルコキシ基あるいはハロゲン原子は、溶液が滴下される水によって加水分解されて水酸基に変換され、当該水酸基と被形成層の水酸基との間で脱水反応が起こる。
- [0200] それらの結果としてシリル基のケイ素原子と基板とはエーテル結合(—O—)を介して化学的に結合されと考えられる。
- [0201] 別の結合形態として、例えば、被形成層が表面にカルボキシル基を有する場合、そのメカニズムの詳細は一般的に以下に示す機構A2、B2及びC2が複合的に関与し得るものと考えられる。
- [0202] 機構A2;有機シラン化合物(シリル基)が有するアルコキシ基あるいはハロゲン原子は有機溶剤中にわずかに含まれる水分子によって加水分解されて水酸基に変換され、当該水酸基と被形成層のカルボキシル基との間で脱水反応が起こる。
- [0203] 機構B2;有機シラン化合物(シリル基)が有するアルコキシ基あるいはハロゲン原子と被形成層のカルボキシル基との間でそれぞれ、脱アルコール反応あるいは脱ハロゲン化水素反応が起こる。
- [0204] 機構C2(LB法による場合);有機シラン化合物(シリル基)が有するアルコキシ基あるいはハロゲン原子は、溶液が滴下される水によって加水分解されて水酸基に変換され、当該水酸基と被形成層のカルボキシル基との間で脱水反応が起こる。
- [0205] それらの結果としてシリル基のケイ素原子と被形成層とはエステル結合[ケイ素原子

側： $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ：基板側]を介して化学的に結合されると考えられる。なお、エステル結合には構造上、エーテル結合( $-\text{O}-$ )が含まれるため、本発明において、有機シラン化合物がエーテル結合を介して被形成層と結合するとは、エステル結合を介して結合する場合も包含されるものとする。

[0206] 被形成層が表面に水酸基やカルボキシル基等の活性水素含有基を有していない場合は、親水化処理によって当該層の表面に活性水素含有基を付与できる。親水化処理は、例えば、過酸化水素と濃硫酸との混合溶液中に被形成層を浸漬すること等によって行うことができる。

[0207] 本発明において有機シラン化合物含有層と被形成層との間では上記のような各種形態の結合が複合的に起こってもよい。

[0208] 図3は、有機シラン化合物を用いて形成された有機薄膜の概略構成図の別の一例である。図3においては、例えば、前記一般式(1)において $\text{R}^1-\text{R}^2$ の一方がシリル基であり、かつ $\text{R}^3-\text{R}^4$ 及び $\text{R}^9-\text{R}^{10}$ のうち少なくとも1個の基が窒素原子あるいは酸素原子を有する機能性基16(例えば、ジアリールアミノ基、アルコキシ基又はオキシアリール基等)である有機シラン化合物を使用すると、被形成層14上に有機基15がシラノール結合を介して強固に結合されるだけでなく、当該機能性基16とシラノール基との相互作用(水素結合)(図3中、点線で示す)によって、非晶質の有機薄膜20を多分子層構造にできることが示されている。すなわち、被形成層14との界面においてシリル基が有するアルコキシ基又はハロゲン原子が結果としてエーテル結合( $-\text{O}-$ )に変換され、該エーテル結合を介して有機シラン化合物、ひいては当該化合物を含有する有機薄膜20が被形成層14上に結合される。一方、エーテル結合を介して被形成層14に結合されている有機シラン化合物はその上部の機能性基16において、別の有機シラン化合物が有するシリル基の水酸基と相互的に作用し、多分子層構造をなしている。このとき、シリル基における $\text{X}^1$ 又は $\text{X}^2$ の少なくとも一方が隣接分子と反応することのない置換基であれば、シリル基間の立体障害の効果は更に大きくなり、より良質な非晶質膜を得ることができるが、当該置換基の分子体積が大きすぎると、被形成層との反応性が低下することを考慮すると、有機基15の分子体積よりも小さい置換基である方が好ましい。



[0209] 更に、このとき、シリル基における $X^1$ 又は $X^2$ の少なくとも一方がアルコキシ基あるいはハロゲン原子であって、結果としてシリル基がシラノール基を2〜3個有すると、1の化合物分子における基板との結合部分が2〜3ヶ所となり、被形成層との密着性を更に高めることができる。この場合、被形成層との結合部分を2〜3ヶ所にすることによって、有機基が被形成層に対して垂直に立った構造を多く含ませることが可能である。このように、有機基が適度にランダムに配向する中で、有機基が被形成層に対して垂直に立った構造を持たせることによって、隣接分子の $\pi$ - $\pi$ 相互作用が適度に強くなるため、有機薄膜の導電性を一層高めることができる。従って、有機薄膜の導電性が更に大きくなり、結果として効率的に正孔あるいは電子を輸送することができる有機薄膜を持った高いデバイス特性を実現することができる。

[0210] 図3に示すような多分子層構造を有する有機薄膜は、例えば、ディッピング法、スピコート法、キャスト法等によって容易に形成可能である。

[0211] 詳しくは、有機シラン化合物を有機溶剤に溶解する。得られた溶液中に、水酸基あるいはカルボキシル基を表面に有する被形成層を含む基体を浸漬して、引き上げる。あるいは、得られた溶液を被形成層表面に塗布する。その後、有機溶剤で洗浄し、水洗し、放置するか加熱することにより乾燥して、薄膜を定着させる。この薄膜には更に電解重合等の処理を施してもよい。

[0212] 有機薄膜を形成するに際して有機シラン化合物を溶解可能な有機溶剤としては、当該化合物が有する機能性基及びシリル基等によっても異なるが、例えば、ヘキサン、*n*-ヘキサデカン、メタノール、エタノール、IPA、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、THF、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、DMSO、トルエン、キシレン、ベンゼン等の非水系有機溶剤が挙げられる。

上記記載は、有機シラン化合物含有層の形成方法として従来から採用されている真空蒸着法、分子線蒸着法、スパッタリング法等の方法を本発明に採用することを妨げるものではない。

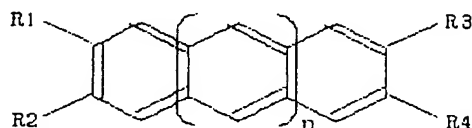
[0213] (有機TFT用材料)

本発明の有機TFT用材料は、一般式(a)から選択される化合物であり、該化合物

は、シロキサン結合を介して基板に結合させることで薄膜を得ることができる。

[0214] 一般式(a)で表される化合物の内、有機基の長軸方向に疎水基を有する以下の有機シラン化合物がより好ましい。

[0215] [化33]



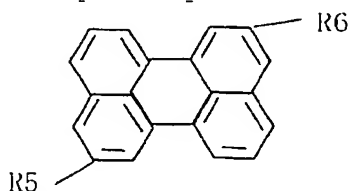
(I)'

[0216] (式中、 $n$ は0～10であり、 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なって、 $\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ で表されるシリル基又は水素原子であり(ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ が同時に水素原子の場合は含まない)、 $\text{X}^1$ — $\text{X}^3$ は、同一又は異なって、 $\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$  ( $m=0\sim9$ )で表されるアルコキシ基あるいはハロゲン原子であり、 $R^3$ 及び $R^4$ は、疎水基又は疎水基と水素原子である)

なお、上記式中、シリル基及び疎水基は、上記ですでに説明した基をそれぞれ使用できる。

[0217] 上記式(I)'の有機シラン化合物を構成するベンゼン環の数は2～12個である。特に、合成の工程数や生成物の収率を考慮すると、ベンゼン環の数が2～9であるナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、オクタセン、ノナセンが特に好ましい。

[0218] [化34]

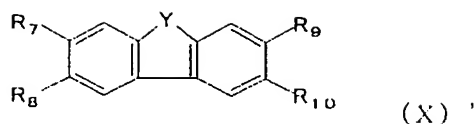


(V)'

[0219] (式中 $R^5$ は、 $\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ で表されるシリル基であり、 $\text{X}^1$ — $\text{X}^3$ は、同一又は異なって、 $\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$  ( $m=0\sim9$ )で表されるアルコキシ基あるいはハロゲン原子であり、 $R^6$ は、疎水基である)

なお、上記式中、シリル基及び疎水基は、上記ですでに説明した基をそれぞれ使用できる。

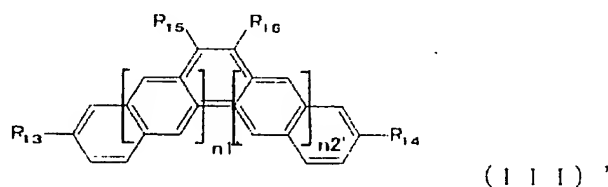
[0220] [化35]



[0221] (式中 $R^7$ 及び $R^8$ は同一又は異なって、 $\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ で表されるシリル基又は水素原子であり(ただし、 $R^7$ 、 $R^8$ が同時に水素原子の場合は含まない)、 $Y$ は $\text{C}(\text{R}^{11})_2$ 、 $\text{NR}^{12}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ から選択され(ここで、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ は水素原子であるが、他の官能基を直接結合していてもよい)、 $\text{X}^1\text{—X}^3$ は、同一又は異なって、 $\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$  ( $m=0\sim 9$ )で表されるアルコキシ基あるいはハロゲン原子であり、 $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{10}$ は、疎水基又は水素原子である(ただし、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ が同時に水素原子の場合は含まない))

なお、上記式中、シリル基及び疎水基は、上記ですでに説明した基をそれぞれ使用できる。

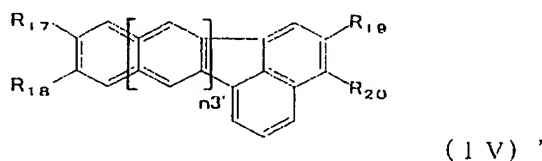
[0222] [化36]



[0223] (式中 $\text{R}^{13}$ は $\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ で表されるシリル基であり、 $\text{R}^{14}\sim\text{R}^{16}$ は同一又は異なって疎水基又は水素原子であり(ただし、 $\text{R}^{14}\sim\text{R}^{16}$ が同時に水素原子の場合は含まない)、 $n^1$ 及び $n^2$ は合計して $0\sim 8$ の整数であり、 $\text{X}^1\text{—X}^3$ は、同一又は異なって、 $\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$  ( $m=0\sim 9$ )で表されるアルコキシ基あるいはハロゲン原子である)

なお、上記式中、シリル基及び疎水基は、上記ですでに説明した基をそれぞれ使用できる。

[0224] [化37]



[0225] (式中 $\text{R}^{17}\sim\text{R}^{20}$ は下記2つの条件のいずれかを満たす:

条件1  $\text{R}^{17}$ 及び $\text{R}^{18}$ は同一又は異なって、 $\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ で表されるシリル基又は水素原

子であり(ただし、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ が同時に水素原子の場合は含まない)、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ は同一又は異なって水素原子あるいは疎水基であり(ただし、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ が同時に水素原子の場合は含まない)、 $X^1-X^3$ は、同一又は異なって、 $O(CH_2)_mCH_3$  ( $m=0-9$ )で表されるアルコキシ基あるいはハロゲン原子である

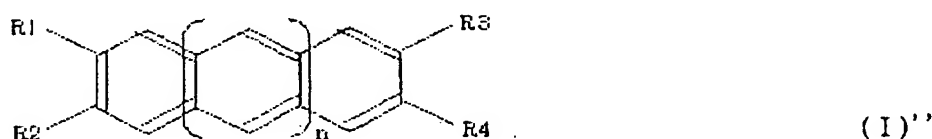
条件2  $R^{19}$ 及び $R^{20}$ は同一又は異なって、 $SiX^1X^2X^3$ で表されるシリル基又は水素原子であり(ただし、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ が同時に水素原子の場合は含まない)、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ は同一又は異なって水素原子あるいは疎水基であり(ただし、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ が同時に水素原子の場合は含まない)、 $X^1-X^3$ は、同一又は異なって、 $O(CH_2)_mCH_3$  ( $m=0-9$ )で表されるアルコキシ基あるいはハロゲン原子である)

なお、上記化合物は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基等の公知の置換基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0226] (有機TFTの構成)

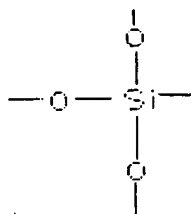
本発明の有機TFTは、有機シラン化合物からなる機能性有機薄膜を半導体層として有している。この内、アセン骨格を有する化合物に由来する機能性有機薄膜は、下記式(I)''で表すことができる。

[0227] [化38]



[0228] (式中、 $n$ は0-10であり、 $R^1$ 及び $R^2$ は、少なくとも一方が、下記

[0229] [化39]



[0230] のシロキサン結合から構成されるネットワークを構成し、かつシロキサン結合を介して基板に結合し(ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ が同時に水素原子の場合は含まない)、 $R^3$ 及び $R^4$ は、疎水基又は疎水基と水素原子である。)

上記式(I)''のアセン骨格を構成するベンゼン環の数は2〜12個である。特に、合成の工程数や生成物の収率を考慮すると、ベンゼン環の数が2〜9であるナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、オクタセン、ノナセンが特に好ましい。なお、上記式(I)'では、ベンゼン環が直線状に縮合している分子を形式上示しているが、例えば、フェナントレン、クリセン、ピセン、ペンタフェン、ヘキサフェン、ヘプタフェン、ベンゾアントラセン、ジベンゾフェナントレン、アントラナフタセン等のように非直線状に縮合している分子も式(I)'のアセン骨格に含まれる。

[0231] 本発明の機能性有機薄膜では、有機基がシロキサン結合( $\text{—Si—O—}$ )を介して基板上に結合されている。具体的には、図4に示すように、薄膜は、基板21上に、ケイ素原子及び酸素原子から構成されるネットワーク22が結合し、ネットワーク22にアセン骨格(有機基)23が結合している。このように、本発明の有機シラン化合物を用いた薄膜は、上記のようなケイ素原子及び酸素原子から構成されるネットワークを有しており、かつ、その上部に高い分子間相互作用(ファンデルワールス相互作用)を有するアセン骨格を有している。そのため、ネットワーク及びアセン骨格の相互作用によって、高い配向性をもった薄膜が得られる。また、隣接するアセン骨格間の距離が小さく保たれているため、上記のように薄膜を形成した場合に、アセン骨格を通じた高い導電性が実現できる。しかも、隣接するアセン骨格同士に結合がないため、通常状態での導電性を低く抑さえ、かつ、この薄膜に光励起あるいは電界励起キャリアを注入した場合のみ高い導電性をもたせることが可能である。

[0232] 上記薄膜は、図5に示すような1つのアセン骨格が、2つのシロキサン結合で基板上に結合した機能性有機薄膜である場合に大きな効果(高い配向性、高い導電性)が得られる。すなわち、機能性有機薄膜が、2箇所では基板と結合していることによって、アセン骨格が基板表面に対して垂直となる。薄膜の導電性は、隣接するアセン骨格間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用の大きさによって左右されるため、アセン骨格が基板に対し垂直に近いほど薄膜の導電性が大きくなる。よって、この機能性有機薄膜は、特に大きな導電性を有する。そのため、この機能性有機薄膜は、導電性材料として、有機薄膜トランジスタ以外にも、太陽電池、燃料電池、センサー等のデバイスに好適に使用できる。

[0233] このように、1つのアセン骨格が、2つのシロキサン結合で基板上に結合した機能性有機薄膜の概略図を図5、図6に示す。図6は、図5を別の角度から見た図である。図5及び図6のように、本発明の機能性有機薄膜の基板との結合部分を2ヶ所にすることによって、アセン骨格を基板に対し垂直できる。そのため、隣接する有機基間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用が強められることによって、上記デバイスに好適に使用できる大きな導電性を有する薄膜を形成できる。

[0234] なお、上記薄膜の説明では、アセン骨格を有する機能性有機薄膜を用いているが、アセナフテン骨格、ペリレン骨格及びこれら骨格以外の縮合多環式炭化水素骨格を有する機能性有機薄膜についても同様である。

[0235] ここで、薄膜を形成させる基板としては、例えば、シリコン、ゲルマニウム等の元素半導体、GaAs、InGaAs、ZnSe等の化合物半導体等の半導体；いわゆるSOI基板、多層SOI基板、SOS基板等；マイカ；ガラス、石英ガラス；ポリイミド、PET、PEN、PE S、テフロン（登録商標）等の高分子フィルム等の絶縁体；ステンレス鋼（SUS）；金、白金、銀、銅、アルミニウム等の金属；チタン、タンタル、タングステン等の高融点金属；高融点金属とのシリサイド、ポリサイド等；シリコン酸化膜（熱酸化膜、低温酸化膜：LTO膜等、高温酸化膜：HTO膜）、シリコン窒化膜、SOG膜、PSG膜、BSG膜、BPSG膜等の絶縁体；PZT、PLZT、強誘電体又は反強誘電体；SiOF系膜、SiOC系膜もしくはCF系膜又は塗布で形成するHSQ（hydrogen silsesquioxane）系膜（無機系）、MSQ（methyl silsesquioxane）系膜、PAE（polyarylene ether）系膜、BCB系膜、ポーラス系膜もしくはCF系膜又は多孔質膜等の低誘電体；等の単層又は積層層等が挙げられる。

[0236] 更に、より多くの有機基を基板上で配向させることを考慮すると、これらの基板のなかでも、表面に水酸基、カルボキシル基等の活性水素を表面に突出させることができる基板又は親水化処理により活性水素を突出させることができる基板であるシリコン基板や石英基板、マイカ基板が特に好ましい。なお、親水化処理は、例えば、過酸化水素と濃硫酸との混合溶液中に浸漬すること等によって行うことができる。

[0237] 以下に上記機能性有機薄膜を備えた本発明の有機薄膜トランジスタの構成をより具体的に説明する。

- [0238] 本発明の有機TFTの構成を述べる。本発明の有機TFTには、上記機能性有機薄膜が用いられる。すなわち、本発明の有機TFTは、例えば基板上に、直接に又は間接に形成された上記機能性有機薄膜と、前記基板上に、間接に又は直接に形成されたゲート電極と、前記機能性有機薄膜の一表面側又は他表面側に形成されたソース電極・ドレイン電極と、前記ゲート電極と前記ソース電極・ドレイン電極との間に形成されたゲート絶縁膜とを備えている。TFTは、スタガ型、逆スタガ型又はこれらの変形等の種々の形態を採ることができる。
- [0239] 例えば、スタガ型の場合には、基板上に上記機能性有機薄膜からなる有機半導体層を形成し、その上にゲート絶縁膜を介してゲート電極を配置し、ゲート電極の両側であって、ゲート電極とは分離され、有機半導体層に接触したソース／ドレイン電極を配置する形態が挙げられる。また、基板上にゲート電極を形成し、ゲート電極上に、ゲート絶縁膜を介して有機半導体層を形成し、有機半導体層上にゲート電極とはオーバーラップしないように有機半導体層に接触するソース／ドレイン電極を配置する逆スタガ型の形態であってもよい。
- [0240] 逆スタガ型の有機TFTの一例を図7に示す。図7は、ゲート電極25を介して上記機能性有機薄膜からなる有機半導体層29を基板24の上部に備え、その両側にソース電極27及びドレイン電極28を備えたものである。図中、30はケイ素原子及び酸素原子から構成されるネットワーク、31は有機基、32は直鎖炭化水素基を意味する。
- [0241] また、ゲート電極、ソース／ドレイン電極としては、通常、TFT等に使用される導電材料からなる層が挙げられる。例えば、金、白金、銀、銅、アルミニウム等の金属；チタン、タンタル、タングステン等の高融点金属；高融点金属とのシリサイド、ポリサイド等；等の単層又は積層層等が挙げられる。この際の膜厚は、特に限定されるものではなく、通常トランジスタに使用される膜厚に適宜調整することができる。
- [0242] ゲート絶縁膜としては、通常TFTに使用される絶縁材料からなる膜が挙げられる。例えば、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜等が挙げられる。
- [0243] 本発明の有機TFTは、種々の用途、例えば、メモリ、論理素子又は論理回路等の半導体装置として、パーソナルコンピュータ、ノート、ラップトップ、パーソナル・アシスタント／発信機、ミニコンピュータ、ワークステーション、メインフレーム、マルチプロセ

ッサー・コンピュータ又は他のすべての型のコンピュータシステム等のデータ処理システム;CPU、メモリ、データ記憶装置等のデータ処理システムを構成する電子部品;電話、PHS、モデム、ルータ等の通信機器;ディスプレイパネル、プロジェクタ等の画像表示機器;プリンタ、スキャナ、複写機等の事務機器;センサ;ビデオカメラ、デジタルカメラ等の撮像機器;ゲーム機、音楽プレーヤ等の娯楽機器;携帯情報端末、時計、電子辞書等の情報機器;カーナビゲーションシステム、カーオーディオ等の車載機器;動画、静止画、音楽等の情報を記録、再生するためのAV機器;洗濯機、電子レンジ、冷蔵庫、炊飯器、食器洗い機、掃除機、エアコン等の電化製品;マッサージ器、体重計、血圧計等の健康管理機器;ICカード、メモリカード等の携帯型記憶装置等の電子機器への幅広い応用が可能である。

[0244] 有機TFTの製造方法としては、例えば以下の4つの工程を挙げることができる。すなわち、基板上に、直接に又は間接に機能性有機薄膜を形成する工程(A)と前記基板上に、間接に又は直接にゲート電極を形成する工程(B)と、前記機能性有機薄膜の一表面側又は他表面側にソース電極・ドレイン電極を形成する工程(C)と、前記ゲート電極と前記ソース電極・ドレイン電極との間にゲート絶縁膜を形成する工程(D)である。ここで、前記工程(A)は、基板上に、ケイ素原子及び酸素原子により形成された網目状構造部を介して、疎水基を有する $\pi$ 電子共役系分子を含む有機シラン化合物を結合させる第2の工程とを含む工程である。なお、上記工程(A)(B)(C)(D)はこの順序に限定されるものではなく、得ようとする形態のトランジスタ構造に応じて工程順序を自由に組み変えることができる。

[0245] (有機TFTを構成する機能性有機薄膜の製造方法)

続いて、本発明の機能性有機薄膜の製造方法について述べる。本発明の機能性薄膜は、例えば真空蒸着法、分子線蒸着法、あるいは溶媒に溶かした溶液のディッピング法(化学結合法)、LB法、スピコート法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。その製造方法の一例として、以下に化学結合法及びLB法による本発明の機能性有機薄膜の製造方法を示す。

[0246] 化学結合法は、以下のようにして行うことができる。



まず、有機シラン化合物をヘキサン、クロロホルム、四塩化炭素等の非水系溶媒に溶解する。得られた溶液中に、薄膜を形成しようとする基板(好ましくは、水酸基、カルボキシル基等の活性水素を有する基板)を浸漬して、引き上げる。あるいは、得られた溶液を基板表面に塗布してもよい。その後、非水系溶媒で洗浄し、水洗し、放置するか、加熱することにより乾燥して、薄膜を定着させる。この薄膜は、直接電気材料として用いてもよいし、更に電解重合等の処理を施して用いてもよい。この材料を用いることで、Si-O-Siネットワーク化とともに、隣接する有機基間距離が小さく、高度に秩序化(結晶化)した薄膜が得られる。また、有機基が、直線状である場合には、隣接する有機基同士は結合しないので、更に隣接する有機基間距離を小さくすることができる。その結果、より高度に結晶化された薄膜を得ることができる。

[0247] また、本発明の有機シラン化合物は、例えばLB法を用いても薄膜にできる。ここでLB法とは、水溶液表面に材料を含む非水系溶液を展開させることで、水溶液表面に薄膜(L膜)を形成させた後に、基板に転写することによって薄膜を形成する方法である。

[0248] まず、本発明の有機シラン化合物をヘキサン、クロロホルム、四塩化炭素等の非水系溶媒に溶解させる。有機シラン化合物は、有機基に疎水基が結合している場合、非水系溶媒への溶解性がより高くなる。その結果、比較的容易に非水系溶媒に溶解できる。つづいて得られた非水系溶液を水溶液表面に滴下する。この有機シラン化合物は親水基(シリル基)と疎水基を持っているため、水面上に展開したときに親水基を水面に向けて配向させることができる。また、隣接化合物間の分子間相互作用によって、有機シラン化合物からなる薄膜には、水面上に特に高い配向性をもたせることができる。その後、一定の表面圧を水面に加えながら基板を引き上げることによって薄膜を形成できる。

[0249] ここで、上記有機シラン化合物は、シロキサン結合を形成するためのシリル基を少なくとも1つ有している。例えば、式(I)'では、 $R^1$ 及び／又は $R^2$ の位置にシリル基が形成されている。

[0250] なお、通常、縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基を含む化合物の多くは非水系溶媒にすら難溶性を示す。これに対し、上記有機シラン化合物は、末端に

疎水基を含む場合、非水系溶媒への溶解性を高めることができるため、溶液プロセスで薄膜を形成できる。また、親水基として、シリル基を含むため、化合物全体の界面活性が向上する。従って、例えば親水性基板に本発明の有機シラン化合物からなる薄膜を形成する場合、シリル基と基板との相互作用により、分子がすべて同じ向きに並んで効率よく基板上に吸着する。そのため、反応時間の短縮化や薄膜の配向性を向上できる。

### 実施例

[0251] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1;前記構造式(A)にて表される有機シラン化合物の合成

まず、2-ブロモナフタレン(CASno. 90-11-9)を50mM含む四塩化炭素溶液中に100mM NBS及びAIBNを加え、 $N_2$ 雰囲気下で60℃2時間反応させることで、2,6-ジブロモナフタレンを合成した。続いて、2-ブロモナフタレン40mMをTHFに溶解させ、金属マグネシウムを加え $N_2$ 雰囲気下60℃1時間反応させることでグリニヤール試薬を合成した後、前記2,6-ジブロモナフタレン20mMを含むTHF溶液に前記グリニヤール試薬を加え、20℃9時間反応させることで、[2, 2';6', 2'']Ternaphthaleneを合成した。その後、前記[2, 2';6', 2'']テルナフタレンを10mM含む四塩化炭素溶液中に20mM NBS及びAIBNを加え、 $N_2$ 雰囲気下で60℃2時間反応させることで、6-ブromo-[2, 2';6', 2'']テルナフタレンを形成した後、金属マグネシウムを加え $N_2$ 雰囲気下60℃1時間反応させることでグリニヤール試薬を合成し、更に、クロロトリエトキシシラン10mMを加え60℃2時間反応させることで標記の化合物を収率40%で得た。

[0252] 得られた化合物について、赤外吸収スペクトル測定を行ったところ、 $1090\text{cm}^{-1}$ にSiC由来の吸収が観測され、化合物がSiC結合を有することが確認できた。

[0253] 更に化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

7. 9ppm(m) (4H 芳香族)

7. 6ppm(m) (8H 芳香族)

7. 5ppm(m) (4H 芳香族)

7. 3ppm(m) (3H 芳香族)

3. 6ppm(m) (6H エトキシ基メチレン基)

1. 5ppm(m) (9H エトキシ基メチル基)

この結果から、得られた化合物が前記構造式(A)に示す化合物であることを確認した。

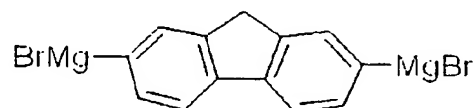
[0254] 準備例1; 2-ブロモペンタセンの合成

実施例2にて使用する2-ブロモペンタセンは以下の手法により合成した。まず、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに四塩化炭素50mLに溶解させたペンタセン100mM及びNBSを加え、AIBN存在下で1.5時間反応させた。未反応物及びHBrをろ過により除去した後、カラムクロマトグラフを用いて、1箇所のみがブロモ化された貯留物を取り出すことにより、表記の2-ブロモペンタセンを得た。

[0255] 実施例2; 前記構造式(B)にて表される有機シラン化合物の合成

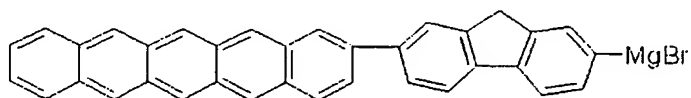
まず、2, 7-ジブロモフルオレン (CASNO. 16433-88-8) 50mMをTHF溶液に溶解させ、金属マグネシウムを加え、60℃8時間反応させることで、下記グリニヤール試薬1を形成した。

[0256] [化40]



[0257] 続いて、準備例1にて形成した2-ブロモペンタセン25mMを含むTHF溶液に前記グリニヤール試薬1を加え、20℃2時間反応させることで、下記グリニヤール試薬2を形成した。

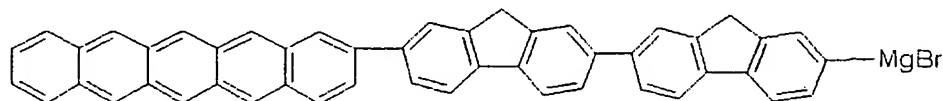
[0258] [化41]



[0259] 更に、2-ブロモフルオレン (CASNO. 1133-80-8) 25mMを加え、20℃3時間反応させることで、7-ペンタセン-2-イル-9H, 9'H-[2, 2']ビフルオレニルを合

成した。その後、金属マグネシウムを加え $N_2$ 雰囲気下 $60^\circ C$  1時間反応させることで下記グリニヤール試薬3を合成し、更に、クロロトリメトキシシラン10mMを加え $60^\circ C$ で2時間反応させることで標記の化合物を収率25%で得た。

[0260] [化42]



[0261] 得られた化合物について、赤外吸収スペクトル測定を行ったところ、 $1080\text{cm}^{-1}$ にSiC由来の吸収が観測され、化合物がSiC結合を有することが確認できた。

[0262] 更に化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

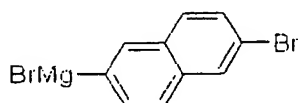
- 8. 2ppm(m) (2H ペンタセン)
- 8. 0ppm(m) (2H ペンタセン)
- 7. 9ppm(m) (9H ペンタセン及びフルオレン)
- 7. 8ppm(m) (4H ペンタセン及びフルオレン)
- 7. 6ppm(m) (5H ペンタセン及びフルオレン)
- 7. 4ppm(m) (3H ペンタセン及びフルオレン)
- 3. 9ppm(m) (4H フルオレン)
- 3. 6ppm(m) (9H メトキシ基メチル基)

この結果から、得られた化合物が前記構造式(B)に示す化合物であることを確認した。

[0263] 実施例3;前記構造式(C)にて表される有機シラン化合物の合成

まず、実施例1の中間体である2, 6-ジブromonaフタレン50mMをTHF溶液に溶解させ、金属マグネシウムを加え、 $60^\circ C$  8時間反応させることで、下記グリニヤール試薬4を形成した。

[0264] [化43]



[0265] 一方、ベンゾ[k]フルオランテン(CASNO. 207-08-9)を50mM含む四塩化炭

素溶液中に100mMNBS及びAIBNを加え、 $N_2$ 雰囲気下で60℃2時間反応させたのち、未反応物をろ過により除去した後、カラムクロマトグラフを用いて、1箇所のみがブロモ化された貯留物を取り出すことにより、2-ブロモベンゾ[k]フルオランテンを合成した。続いて、前記グリニヤール試薬20mMを含むTHF溶液中に前記2-Bromoベンゾ[k]フルオランテン20mMを加え、20℃4時間反応させることによって、2-(6-ブロモナフタレン-2-イル)-ベンゾ[k]フルオランテンを合成した。更に、前記2-(6-ブロモナフタレン-2-イル)-ベンゾ[k]フルオランテンを10mM含む四塩化炭素溶液中に金属マグネシウムを加え、60℃1時間反応させることで、グリニヤール試薬2を合成した後、実施例2と同様にクロロトリメトキシシラン10mMを加え60℃で2時間反応させることで標記の化合物を収率30%で得た。

[0266] 得られた化合物について、赤外吸収スペクトル測定を行ったところ、 $1080\text{cm}^{-1}$ にSiC由来の吸収が観測され、化合物がSiC結合を有することが確認できた。

[0267] 更に化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

- 8. 1ppm(m) (1H ベンゾフルオランテン)
- 8. 0ppm(m) (1H ベンゾフルオランテン)
- 7. 9ppm(m) (2H ベンゾフルオランテン及びナフタレン)
- 7. 8ppm(m) (1H ベンゾフルオランテン)
- 7. 7ppm(m) (7H ベンゾフルオランテン及びナフタレン)
- 7. 6ppm(m) (1H ベンゾフルオランテン)
- 7. 5ppm(m) (1H ナフタレン)
- 7. 3ppm(m) (3H ベンゾフルオランテン及びナフタレン)
- 3. 6ppm(m) (9H メトキシ基メチル基)

この結果から、得られた化合物が前記構造式(C)に示す化合物であることを確認した。

[0268] 実施例4;前記構造式(D)にて表される有機シラン化合物の合成

まず、1-ブロモピレン(CASNO. 1714-29-0)を50mM含む四塩化炭素溶液中に50mM NBS及びAIBNを加え、 $N_2$ 雰囲気下で60℃2時間反応させることで、1,6-ジブロモピレンを合成した。続いて、1-ブロモナフタレン100mMを含むTHF溶

液に、金属マグネシウムを加え、60℃2時間反応させることで、グリニヤール試薬を形成した。更に、前記グリニヤール試薬50mMを含むTHF溶液中に、前記1, 6-ジブロモピレン25mMを加え、20℃4時間反応させることで、1, 6-ジ-ナフタレン-2-イル-ピレンを合成した。その後、前記1, 6-ジ-ナフタレン-2-イル-ピレンを20mM含む四塩化炭素溶液中に50mM NBS及びAIBNを加え、N<sub>2</sub>雰囲気下で60℃2時間反応させることで、ブロモ化させた後、前記ブロモ化物を10mM含む四塩化炭素溶液中に金属マグネシウムを加え、60℃1時間反応させることで、グリニヤール試薬を合成した。その後、実施例1と同様にクロロトリエトキシシラン10mMを加え60℃2時間反応させることで標記の化合物を収率25%で得た。

[0269] 得られた化合物について、赤外吸収スペクトル測定を行ったところ、1080cm<sup>-1</sup>にSiC由来の吸収が観測され、化合物がSiC結合を有することが確認できた。

[0270] 更に化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

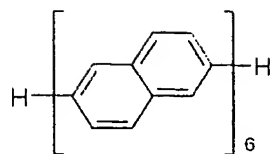
- 8. 2ppm(m) (1H ピレン)
- 8. 0ppm(m) (2H ピレン)
- 7. 9ppm(m) (3H ピレン及びナフタレン)
- 7. 7ppm(m) (10H ピレン及びナフタレン)
- 7. 5ppm(m) (2H ナフタレン)
- 7. 3ppm(m) (3H ナフタレン)
- 3. 6ppm(m) (6H エトキシ基メチレン基)
- 1. 5ppm(m) (9H エトキシ基メチル基)

この結果から、得られた化合物が前記構造式(D)に示す化合物であることを確認した。

[0271] 実施例5;前記構造式(E)にて表される有機シラン化合物の合成

まず、実施例1の中間体である6-ブロモ-[2, 2'; 6', 2'']テルナフタレンを20mM含むTHF溶液に、金属マグネシウムを加えN<sub>2</sub>雰囲気下60℃1時間反応させることでグリニヤール試薬を形成した。続いて、6-ブロモ-[2, 2'; 6', 2'']テルナフタレン20mMを含むTHF溶液中に前記グリニヤール試薬20mMを加え、20℃3時間反応させることで、下記中間体を合成した。

[0272] [化44]



[0273] 更に、前記中間体を10mM含む四塩化炭素溶液中に20mM NBS及びAIBNを加え、 $N_2$ 雰囲気下で60℃2時間反応させることで、末端をブロモ化させた化合物を合成した後、更に金属マグネシウムを加え、60℃1時間反応させることで、グリニャール試薬を合成させ、テトラクロロシラン10mMを加え60℃2時間反応させることで標記の化合物を収率25%で得た。

[0274] 得られた化合物について、赤外吸収スペクトル測定を行ったところ、 $1095\text{cm}^{-1}$ にSiC由来の吸収が観測され、化合物がSiC結合を有することが確認できた。

[0275] 更に化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。得られた化合物を直接NMR測定することは、化合物の反応性が高いことより不可能であるため、化合物をエタノールと反応させ(塩化水素の発生を確認した)、末端の塩素をエトキシ基に変換した後、測定を行った。

- [0276] 7.9ppm(m) (10H 芳香族)  
 7.7ppm(m) (14H 芳香族)  
 7.5ppm(m) (10H 芳香族)  
 7.3ppm(m) (3H 芳香族)  
 3.7ppm(m) (6H エトキシ基メチレン基)  
 1.4ppm(m) (9H エトキシ基メチル基)

この結果から、得られた化合物が前記構造式(E)に示す化合物であることを確認した。

[0277] 実施例6;前記構造式(F)にて表される有機シラン化合物の合成

まず、1-ベンゾアントラセン(CASNO. 56-55-3)を50mM含む四塩化炭素溶液中に100mM NBS及びAIBNを加え、 $N_2$ 雰囲気下で60℃2時間反応させることで、3-ブロモベンゾ[a]アントラセンを合成した。続いて、前記3-ブロモベンゾ[a]アントラセンを20mM含むTHF溶液中に金属マグネシウムを加え、65℃2時間反

応させることでグリニヤール試薬を合成した。また、フェナントレン(CASNO. 85-01-8)を50mM含む四塩化炭素溶液中に100mM NBS及びAIBNを加え、N<sub>2</sub>雰囲気下で60℃3時間反応させることで、2, 7-ジブロモフェナントレンを合成した。続いて、前記2, 7-ジブロモフェナントレンを5mM含むTHF溶液中に、前記グリニヤール試薬5mMを加え、60℃で2時間反応させることで、3-(7-ブロモフェナントレン-2-イル)-ベンゾ[a]アントラセンを合成した。更に、前記3-(7-ブロモフェナントレン-2-イル)-ベンゾ[a]アントラセンを1mM含む四塩化炭素溶液中に10mM NBS及びAIBNを加え、N<sub>2</sub>雰囲気下で60℃2時間反応させ、更に金属マグネシウムを加え、60℃1時間反応させることで、グリニヤール試薬を合成し、クロロトリメチシラン2mMを加え60℃2時間反応させることで標記の化合物を収率10%で得た。

[0278] 得られた化合物について、赤外吸収スペクトル測定を行ったところ、1075cm<sup>-1</sup>にSiC由来の吸収が観測され、化合物がSiC結合を有することが確認できた。

[0279] 更に化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

8. 5ppm(m) (3H 芳香族)

8. 3ppm(m) (4H 芳香族)

8. 1ppm(m) (3H 芳香族)

7. 9ppm(m) (4H 芳香族)

7. 7ppm(m) (2H 芳香族)

7. 4ppm(m) (3H 芳香族)

3. 7ppm(m) (9H メチル基)

この結果から、得られた化合物が前記構造式(F)に示す化合物であることを確認した。

[0280] 準備例2

実施例7及び実施例9で用いる2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)ナフタレンはルートA4あるいはルートA5の第1反応式に従い、以下の方法により合成した。

[0281] 詳細には、まず、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた200mlガラスフラスコに、マグネシウム0.4M、HMPT(Hexamethyl phosphorous triamide)100mL、THF20mL及びI2(触媒)、1, 2, 4, 5-テトラクロロベンゼン(例えばキシ



ダ化学より純度99%で購入できる)0.1Mを加えた後、温度80℃にて、クロロトリメチルシラン0.4Mを滴下し、30分間攪拌した後、130℃にて4日間還流させることにより、1, 2, 4, 5-テトラ(トリメチルシリル)ベンゼンを合成した。続いて、200mLナスフラスコに、 $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ 20mM、 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ [(ジアセトキシヨード)ベンゼン((diacetoxiyodo)benzene)]50mM、ジクロロメタン50mLを加えた後、0℃にて $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (TfOH)50mMを滴下し、2時間攪拌した。続いて前記1, 2, 4, 5-テトラ(トリメチルシリル)ベンゼン50mMを含むジクロロメタン溶液10mLを0℃にて滴下し、室温にて2時間攪拌することにより、フェニル[2, 4, 5-トリス(トリメチルシリル)フェニル]ヨードニウム トリフレート(phenyl[2, 4, 5-tris(trimethylsilyl)phenyl]iodonium Triflateを)合成した。更に続いて、50mLナスフラスコに、 $\text{Bu}_4\text{NF}$ 2.0MのTHF溶液を仕込み、前記フェニル[2, 4, 5-トリス(トリメチルシリル)フェニル]ヨードニウム トリフレート5mM及び3, 4-ジ(トリメチルシリル)フラン10mMを含むジクロロメタン溶液10mLを0℃にて滴下し、30分間攪拌することで反応を進行させた。反応終了後、ジクロロメタン及び水にて抽出を行ない、カラムクロマトグラフにて精製を行うことで、1, 4-ジヒドロ-1, 4-エポキシナフタレン誘導体を合成した。その後、前記1, 4-ジヒドロ-1, 4-エポキシナフタレン誘導体をヨウ化リチウム1mM, DBU(1, 8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene)10mMを含むTHF溶液10mLを、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた50mlガラスフラスコに仕込み、前記1, 4-ジヒドロ-1, 4-エポキシナフタレン誘導体1mMを加えた後、窒素雰囲気下にて3時間還流させることで、反応を進行させた。反応終了後、抽出及び $\text{MgSO}_4$ による水分除去を行うことで、標記の2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)ナフタレンを合成した。

[0282] 実施例7

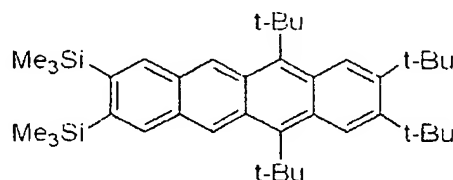
3-トリエトキシシリル-6, 8, 9, 11-テトラ-*t*-ブチルテトラセンの合成

3-トリエトキシシリル-6, 8, 9, 11-テトラ-*t*-ブチルテトラセンはルートA4に従い、2, 3, 7, 8-テトラ(トリメチルシリル)-6, 9-(*tert*-ブチル)-アントラセンを合成し、次いで、前記ルートC2に従って、トリメチルシリル基を4級アンモニウムにより脱保護させ、シラン化合物と反応させることによって、合成した。

[0283] より詳細には以下の手法により合成した。まず、前記準備例2で合成した2, 3, 6, 7

2-テトラ(トリメチルシリル)ナフタレンを出発原料として使用し、合成手法は、3, 4-ジ(トリメチルシリル)フランの代わりに、2, 5-(tert-ブチル)-3, 4-ジ(トリメチルシリル)フランを使用することを除き、準備例2の、1, 2, 4, 5-テトラ(トリメチルシリル)ベンゼンから2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)ナフタレンを合成する手法と同様の手法にて2, 3, 7, 8-テトラ(トリメチルシリル)-6, 9-(tert-ブチル)-アントラセンを合成した。更に、2, 5-(tert-ブチル)-3, 4-ジ(トリメチルシリル)フランの代わりに、3, 4-(tert-ブチル)フランを使用することを除き、本実施例の2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)ナフタレンから2, 3, 7, 8-テトラ(トリメチルシリル)-6, 9-(tert-ブチル)-アントラセンを合成する手法と同様の手法を適用することより、下記構造式にて表される2, 3-ジ(トリメチルシリル)-6, 8, 9, 11-テトラ(tert-ブチル)テトラセンを合成した。

[0284] [化45]



[0285] 続いて、前記2, 3-ジ(トリメチルシリル)-6, 8, 9, 11-テトラ(tert-ブチル)テトラセン1mMを少量の水及びPhNMe<sub>3</sub>Fを含むTHF溶媒に溶解させた後、攪拌することで、6, 8, 9, 11-テトラ(tert-ブチル)テトラセンを合成した。更に、窒素雰囲気下にて、200mlナスフラスコに乾燥THF5ml、前記6, 8, 9, 11-テトラ(tert-ブチル)テトラセンを5mM、マグネシウムを加えた後、1時間攪拌することにより、グリニャール試薬を形成したのち、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコにクロロトリエトキシシラン5mM、THF30mlを仕込み、氷冷したのち、前記グリニャール試薬を加え、30℃にて1時間成熟を行った。次いで、反応液を減圧にてろ過し、塩化マグネシウムを除いた後、ろ液からTHF及び未反応のクロロトリエトキシシランをストリップすることにより標記化合物を15%の収率で得た。

[0286] 得られた化合物について、赤外吸収測定を行ったところ、波長1035cm<sup>-1</sup>にSi-O-Cの吸収が見られた。このことより、得られた化合物にシリル基が含まれることが確認

された。化合物を含むクロロホルム溶液の紫外-可視吸収スペクトル測定を行ったところ、波長493nmに吸収が観測された。この吸収は、分子に含まれるテトラセン骨格の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に起因しており、化合物がテトラセン骨格を含むことが確認できた。

[0287] 更に、化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

(8. 0ppm〜7. 3ppm) (m) (7H; テトラセン骨格由来)

(3. 9ppm〜3. 7ppm) (m) (6H; シリル基のエチル基由来)

(1. 6ppm〜1. 1ppm) (m)

(45H; *t*-ブチル基及びシリル基のメチル基由来)

これらの結果から、この化合物が3-トリエトキシシリル-6, 8, 9, 11-テトラ-*t*-ブチルテトラセンであることを確認した。

[0288] 実施例8

3-ジ-*t*-ブチルメトキシシリル-9-ジフェニルメチルペンタセンの合成と当該化合物を用いた有機薄膜の形成

3-ジ-*t*-ブチルメトキシシリル-9-ジフェニルメチルペンタセンは前記ルートD2の手法により合成した。即ち、クロロジフェニルメタンを当量のマグネシウムと反応させることによって、グリニヤール試薬を形成した後に、ブロモペンタセンを含むニトロベンゼン中に前記グリニヤール試薬を徐々に添加することによって、9-ジフェニルメチルペンタセンを合成した。続いて、NBSを用いて3-ブロモ-9-ジフェニルメチルペンタセンを形成させたのちにニトロベンゼン中に溶解させた $\text{H-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{OCH}_3$ と反応させることによって、3-ジ-*t*-ブチルメトキシシリル-9-ジフェニルメチルペンタセンを合成した。

[0289] より詳細には、まず、所定量のクロロジフェニルメタンを含む、例えばクロロホルム溶液中に、マグネシウムを加えることによって、グリニヤール試薬を形成させた。続いて、9-ブロモペンタセンのクロロホルム溶液をゆっくりと加えることによって、9-ジフェニルメチルペンタセンを形成した。つづいて、例えばNBSを用いて前記9-ジフェニルメチルペンタセンをブロモ化した後に、3位以外がブロモ化された化合物を抽出により除去することによって、3-ブロモ-9-ジフェニルメチルペンタセンを得た。更に、クロロジ(*tert*-ブチル)メトキシシランをクロロホルム中に溶解させ、その溶液を、前記3

ニブromo-9-ジフェニルメチルペンタセンを含むクロロホルム溶液に加えることによって反応させ、標記化合物を合成した(収率10%)。

[0290] 得られた化合物について、赤外吸収測定を行ったところ、波長 $1020\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Cの吸収が見られた。化合物を含むクロロホルム溶液の紫外-可視吸収スペクトル測定を行ったところ、波長605nmに吸収が観測された。

[0291] 更に、化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

(8.4ppm-8.2ppm) (m) (2H:ペンタセン骨格由来)

(7.9ppm-7.5ppm) (m)

(20H:ペンタセン骨格及びジアリールアルキル基のベンゼン環由来)

(5.4ppm-5.3ppm) (m) (1H:ジフェニルエチル基のエチル基由来)

(3.6ppm-3.5ppm) (m) (3H:シリル基のメチル基由来)

(1.5ppm-1.2ppm) (m) (18H:シリル基のt-Bu基由来)

これらの結果から、この化合物が3-ジ-*t*-ブチルメトキシシリル-9-ジフェニルメチルペンタセンであることを確認した。

[0292] 続いて、LB法を用いた前記化合物の有機薄膜の形成について記述する。まず、3-ジ-*t*-ブチルメトキシシリル-9-ジフェニルメチルペンタセンをクロロホルム溶媒に溶解させ、2mMの試料溶液を作成した。続いてトラフ中の水面上に、試料溶液を所定量( $100\mu\text{l}$ )滴下し、水面上に前記化合物の単分子膜(L膜)を形成させた。この状態で水面上に圧力を加え、所定の表面圧( $30\text{mN}/\text{cm}^2$ )とした後に、基板を一定速度で引き上げることによってLB膜を形成させた。

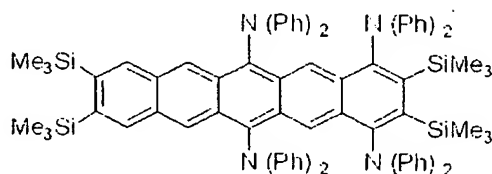
[0293] 形成させた3-ジ-*t*-ブチルメトキシシリル-9-ジフェニルメチルペンタセン有機薄膜の吸収測定結果が、化合物の吸収測定と一致したことより、形成した有機薄膜中にペンタセン骨格が含まれていることが確認できた。またエリブソメトリー測定及びAFM測定により、膜厚が平均約2.0nmであることが確認された。3-ジ-*t*-ブチルメトキシシリル-9-ジフェニルメチルペンタセンの分子長は2.3nmであるため、形成された有機薄膜が単分子層であり、かつ、傾いた構造を有していることが確認された。また、形成した有機薄膜には周期性成分が見られないことをAFM測定によって確認した。このことより、有機薄膜中で分子がランダムに配向していることが確認された。

## [0294] 実施例9

2, 3-ジ(ジ-tert-ブチルメトキシシリル)-6, 8, 11, 13-テトラ(N, N-ジフェニルアミノ)ペンタセンの合成と当該化合物を用いた有機薄膜の形成

2, 3-ジ(ジ-tert-ブチルメトキシシリル)-6, 8, 11, 13-テトラ(N, N-ジフェニルアミノ)ペンタセンは、以下の手法により合成した。まず、1, 2, 4, 5-テトラクロロベンゼンを出発原料として用いて前記ルートA5に従って下記中間体を合成した。

## [0295] [化46]



[0296] 次いで、前記ルートC3に従って、トリメチルシリル基を4級アンモニウムにより脱保護させ、シラン化合物と反応させることによって、2, 3-ジ(ジ-tert-ブチルメトキシシリル)-6, 8, 11, 13-テトラ(N, N-ジフェニルアミノ)ペンタセンを形成した。

[0297] より詳細には、実施例7と同様に以下の手法により合成した。まず、前記準備例2で合成した2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)ナフタレンを出発原料として使用し、合成手法は、3, 4-ジ(トリメチルシリル)フランの代わりに、2, 5-(N, N-ジフェニルアミノ)-3, 4-ジ(トリメチルシリル)フランを使用することを除き、準備例2の、1, 2, 4, 5-テトラ(トリメチルシリル)ベンゼンから2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)ナフタレンを合成する手法と同様の手法にて2, 3, 7, 8-テトラ(トリメチルシリル)-6, 9-(N, N-ジフェニルアミノ)-アントラセンを合成した。更に、2, 5-(N, N-ジフェニルアミノ)-3, 4-ジ(トリメチルシリル)フランの代わりに、フランを使用することを除き、本実施例の2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)ナフタレンから2, 3, 7, 8-テトラ(トリメチルシリル)-6, 9-(N, N-ジフェニルアミノ)-アントラセンを合成する手法と同様の手法を適用することで、2, 3-ジ(トリメチルシリル)-6, 11-(N, N-ジフェニルアミノ)テトラセンを合成した後、更に、本実施例の2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)ナフタレンから2, 3, 7, 8-テトラ(トリメチルシリル)-6, 9-(N, N-ジフェニルアミノ)-アントラセンを合成する手法と同様の手法を再度適用することより、上記構造式にて表される

2, 3, 9. 10-テトラ(トリメチルシリル)-6, 8, 11, 13-テトラ(N, N-ジフェニルアミノ)ペンタセンを合成した。続いて、前記2, 3, 9. 10-テトラ(トリメチルシリル)-6, 8, 11, 13-テトラ(N, N-ジフェニルアミノ)ペンタセン1mMを少量の水及び $\text{PhNMe}_3\text{F}$ を含むTHF溶媒に溶解させた後、攪拌することで、6, 8, 11, 13-テトラ(N, N-ジフェニルアミノ)ペンタセンを合成した。更に、窒素雰囲気下にて、200mlナスフラスコに乾燥THF5ml、前記6, 8, 11, 13-テトラ(N, N-ジフェニルアミノ)ペンタセンを5mM、マグネシウムを加えた後、1時間攪拌することにより、グリニヤール試薬を形成したのち、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコにクロロジ(tert-ブチル)メキシシラン5mM、THF30mlを仕込み、氷冷したのち、前記グリニヤール試薬を加え、30℃にて1時間成熟を行った。次いで、反応液を減圧にてろ過し、塩化マグネシウムを除いた後、ろ液からTHF及び未反応のクロロジ(tert-ブチル)メキシシランをストリップすることにより標記化合物を10%の収率で得た。

[0298] 得られた化合物について、赤外吸収測定を行ったところ、波長 $1025\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Cの吸収が見られた。化合物を含むクロロホルム溶液の紫外-可視吸収スペクトル測定を行ったところ、波長615nmに吸収が観測された。

[0299] 更に、化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

(8. 2ppm) (s) (2H: ペンタセン由来)

(8. 0ppm~7. 9ppm) (m) (6H: ペンタセン由来)

(7. 2ppm~7. 0ppm) (m) (16H: ジフェニルアミノ基由来)

(6. 8ppm~6. 3ppm) (m) (24H: ジフェニルアミノ基由来)

(3. 6ppm~3. 5ppm) (m) (6H: シリル基のメキシ基由来)

(1. 4ppm~1. 3ppm) (m) (36H: シリル基のt-Bu基由来)

これらの結果から、この化合物が2, 3-ジ(ジ-tert-ブチルメキシシリル)-6, 8, 11, 13-テトラ(N, N-ジフェニルアミノ)ペンタセンであることを確認した。

[0300] つづいて、前記化合物を用いた有機薄膜の製造例を以下に示す。まず、石英基板を過酸化水素と濃硫酸との混合溶液(混合比3:7)中において1時間浸漬し、石英基板表面を親水化処理した。その後、得られた基板を不活性雰囲気下において、2, 3

ンジ(ジ-tert-ブチルメトキシシリル)-6, 8, 11, 13-テトラ(N, N-ジフェニルアミノ)ペンタセンを非水系溶媒(n-ヘキサデカン)に溶解した10mMの2, 3-ジ(ジ-tert-ブチルメトキシシリル)-6, 8, 11, 13-テトラ(N, N-ジフェニルアミノ)ペンタセン溶液に5分間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、石英基板上に膜を形成した。

- [0301] 膜を形成した石英基板を、紫外可視吸収分光光度計にて測定したところ、 $\pi$ 電子共役系分子であるペンタセン骨格の吸収波長に起因する610nmを検出した。このことより、形成した有機薄膜にペンタセン骨格を含む有機薄膜が形成されていることを確認した。また、エリプソメトリーによる膜厚の評価により、形成した有機薄膜の膜厚として21.2nmが得られた。これは本発明の化合物の分子長よりも大きい。すなわち、上記化合物を用いて化学結合法によって有機薄膜を形成すると、ジフェニルアミノ基とメトキシ基由来の水酸基との間で水素結合が形成されることによって多分子層を形成することができる。また、形成した有機薄膜には周期性成分が見られないことをAFM測定によって確認した。このことより、有機薄膜中で分子がランダムに配向していることが確認された。

[0302] 実施例10

2, 8-(N, N-ジフェニルアミノ)5, 11-ジトリクロロシリルペリレンの合成及び当該化合物を用いた有機薄膜の形成

2, 8-(N, N-ジフェニルアミノ)5, 11-ジトリクロロシリルペリレンは前記ルートD4の手法により合成した。すなわち、まず、所定量のペリレンを酢酸溶媒中に溶解させ、KI/ $\text{KIO}_3$ により、2, 5, 8, 11位をヨウ素化させた。続いて、銅存在下、1, 2-ジクロロベンゼン中でジフェニルアミンと反応させた後、更にテトラクロロシランと反応させることによって合成した。

- [0303] より詳細には、まず、KI、 $\text{KIO}_3$ を含む酢酸溶液50mLを100mLナスフラスコに仕込み、50mMペリレン(例えばキンダ化学より純度99%で購入できる)を加えた後、3時間攪拌することで、2, 5, 8, 11-テトラヨードペリレンを合成した。続いて、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlガラスフラスコに無水 $\text{K}_2\text{CO}_3$  10mM及び銅(触媒)0.5mM、18-クラウン-6(1mM)を仕込み、前記2, 5, 8, 11-テ

ドラヨードペリレン10mM及びジフェニルアミン20mMを含むジクロロベンゼン溶液20mLを加えた後、32時間還流することにより反応を進行させた。反応後、触媒及び未反応物をろ過により除去し、減圧下で蒸留することによって2, 8-(N, N-ジフェニルアミノ) 5, 8-ヨードペリレンを合成した。続いて、窒素雰囲気下にて、200mlナスフラスコに乾燥THF 5ml、前記2, 8-(N, N-ジフェニルアミノ) 5, 8-ヨードペリレンを5mM、マグネシウムを加えた後、1時間攪拌することにより、グリニヤール試薬を形成したのち、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコにテトラクロロシラン5mM、THF 30mlを仕込み、氷冷したのち、前記グリニヤール試薬を加え、30℃にて2時間成熟を行った。次いで、反応液を減圧にてろ過し、塩化マグネシウムを除いた後、ろ液からTHF及び未反応のクロロジ(tert-ブチル)トリクロロシランをストリップすることにより標記化合物を25%の収率で得た。

[0304] 形成した2, 8-(N, N-ジフェニルアミノ) 5, 11-ジトリクロロシリルペリレンについて、赤外吸収測定、紫外-可視吸収スペクトル測定、NMR測定を行った。得られた化合物を直接測定することは、化合物の反応性が高いことより不可能であるため、化合物をエタノールと反応させ(塩化水素の発生を確認した)、末端の塩素をエトキシ基に変換した後、測定を行った。その結果、赤外吸収測定より、波長 $1030\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Cの吸収が見られた。また、紫外-可視吸収スペクトル測定より、波長380nmの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移吸収を得た。NMR測定結果については、以下の結果を得た。

[0305] (8. 0ppm~7. 8ppm) (m) (2H: ペリレン骨格由来)  
(7. 5ppm~7. 3ppm) (m) (8H: ペリレン骨格由来)  
(7. 1ppm~6. 9ppm) (m) (8H: ジフェニルアミノ基由来)  
(6. 7ppm~6. 3ppm) (m) (12H: ジフェニルアミノ基由来)  
(3. 8ppm~3. 6ppm) (m) (12H; シリル基のエチル基由来)  
(1. 5ppm~1. 4ppm) (m) (18H; シリル基のメチル基由来)  
これらの結果から、この化合物が2, 8-(N, N-ジフェニルアミノ) 5, 11-ジトリクロロシリルペリレンであることを確認した。

[0306] つづいて、前記化合物用いた有機薄膜の製造例を以下に示す。まず、マイカ基板を過酸化水素と濃硫酸との混合溶液(混合比1:4)中において15分間浸漬し、マイ



カ基板表面を親水化処理した。その後、得られた基板を不活性雰囲気下において、2, 8-(N, N-ジフェニルアミノ) 5, 11-ジトリクロロシリルペリレンを非水系溶媒(n-ヘキサデカン)に溶解した1mMの2, 8-(N, N-ジフェニルアミノ) 5, 11-ジトリクロロシリルペリレン溶液に10分間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことで、マイカ基板上に膜を形成した。

[0307] 膜を形成した石英基板を、紫外可視吸収分光光度計にて測定したところ、 $\pi$  電子共役系分子であるペリレン骨格の吸収波長に起因する380nmを検出した。このことより、形成した有機薄膜にペリレン骨格を含む有機薄膜が形成されていることを確認した。また、エリプソメトリーにより測定された膜厚は10nmであった。これによって有機薄膜は多分子層構造を有していることを確認した。更に、また、形成した有機薄膜には周期性成分が見られないことをAFM測定によって確認した。このことより、有機薄膜中で分子がランダムに配向していることが確認された。

[0308] 比較例1

実施例9で得られた6, 8, 11, 13-テトラ(N, N-ジフェニルアミノ)ペンタセンを用いて、スパッタリング法によって膜厚10nmの有機薄膜を形成した。

[0309] (溶解性)

実施例7-10で合成された本発明の有機シラン化合物、比較例1の6, 8, 11, 13-テトラ(N, N-ジフェニルアミノ)ペンタセンの、有機溶剤に対する溶解性を評価した。詳しくは、各化合物1  $\mu$  molを、それぞれ以下の有機溶剤1mlに添加し、15分間混合した。

実施例7-8; クロロホルム;

実施例9-10及び比較例1; トルエン;

実施例7-10の有機シラン化合物は有機溶剤に対して溶解し、透明溶液が得られた。比較例1の化合物は有機溶剤中、分散されるだけで溶解されず、白濁液が得られた。

[0310] (基板に対する結合)

実施例8-10及び比較例1で得られた有機薄膜を以下の方法により検証した。

方法; まず、石英基板上に形成した有機薄膜を水溶液中に浸漬し、10分間超音波

洗浄を行った。続いて、前記有機薄膜の紫外-可視吸収スペクトル測定を行い、 $\pi$ 電子共役系分子固有の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移吸収波長の有無を確認した。

[0311] 実施例8-10の有機薄膜では、超音波洗浄前後で同じ位置に $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移吸収があることが確認できた。一方、比較例1の有機薄膜では超音波洗浄前に確認できた $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移吸収が、超音波洗浄後には消失することを確認した。このことより、本発明の有機シリル化合物の耐久性が向上することが確認できた。

[0312] 実施例7-10より以下の事項が明らかになった。本発明の有機シラン化合物は機能性基及びシリル基を有しているので、比較的高い溶解性を有しており、溶液系を利用した成膜において、汎用性が高いという特徴を有している。また本発明の有機シラン化合物はシリル基を有しているので基板と化学的に強固に結合し、耐久性に優れた薄膜を形成可能である。また本発明の有機シラン化合物は、機能性基の分子体積が比較的大きいために、隣接分子間の分子間相互作用が小さくなり、結果として結晶化が起らず、非晶質膜を形成する。従って、例えば有機EL素子として利用する場合に、高い発光効率を伴うことができる。

[0313] 実施例11

1, 4, 8, 11-テトラニトロ-2-ジ-*t*-ブチルエトキシシリル-ペンタセンは以下の手法により合成した。すなわち、まず、1, 2, 4, 5-テトラクロロベンゼンから、2, 3-ジ(トリクロロシリル)6, 7-ジニトロナフタレンを合成し、例えばトリメチルシリル基のような保護基をニトロ基に反応させた後、順次アセン骨格数を増加させ、その後保護基を脱保護させることにより標記の化合物を合成した。

[0314] 詳細には、まず、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた200mlガラスフラスコに、マグネシウム0.4M、HMPT (Hexamethyl phosphorous triamide) 100mL、THF 20mL及びI<sub>2</sub>(触媒)、1, 2, 4, 5-テトラベンゼン(例えばキシダ化学より純度99%で購入できる)0.1Mを加えた後、温度80℃にて、クロロトリメチルシラン0.4Mを滴下し、30分間攪拌した後、130℃にて4日間還流させることにより、1, 2, 4, 5-テトラ(トリメチルシリル)ベンゼンを合成した。続いて、200mLナスフラスコに、*i*-PrNH<sub>2</sub>20mM、PhI(OAc)<sub>2</sub>((diacetoxyiodo)benzene)50mM、ジクロロメタン50mLを加えた後、0℃にてCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H(TfOH)50mMを滴下し、2時間攪拌し

た。続いて前記1, 2, 4, 5-テトラ(トリメチルシリル)ベンゼン50mMを含むジクロロメタン溶液10mLを0℃にて滴下し、室温にて2時間攪拌することにより、phenyl[2, 4, 5-tris(trimethylsilyl)phenyl]iodonium Triflateを合成した。更に続いて、50mLナスフラスコに、Bu<sub>4</sub>NF<sub>2</sub>・0MのTHF溶液を仕込み、前記phenyl[2, 4, 5-tris(trimethylsilyl)phenyl]iodonium Triflate5mM及び3, 4-ジニトロフラン10mMを含むジクロロメタン溶液10mLを0℃にて滴下し、30分間攪拌することで反応を進行させた。反応終了後、ジクロロメタン及び水にて抽出を行ない、カラムクロマトグラフにて精製を行うことで、1, 4-dihydro-1, 4-epoxynaphthalene誘導体を合成した。その後、前記1, 4-dihydro-1, 4-epoxynaphthalene誘導体をヨウ化リチウム1mM, DBU(1, 8-diazabicyclo[5. 4. 0]undec-7-ene)10mMを含むTHF溶液10mLを、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた50mlガラスフラスコに仕込み、前記1, 4-dihydro-1, 4-epoxynaphthalene誘導体1mMを加えた後、窒素雰囲気下にて3時間還流させることで、反応を進行させた。反応終了後、抽出及びMgSO<sub>4</sub>による水分除去を行うことで、2, 3-ジ(トリクロロシリル)6, 7-ジニトロナフタレンを合成した。続いて、3, 4-ジニトロフランを使用する代わりに、3, 4-ジ(トリメチルシリル)フランを使用することを除き、上記の1, 2, 4, 5-テトラ(トリメチルシリル)ベンゼンから2, 3-ジ(トリメチルシリル)6, 7-ジニトロナフタレンを合成する手法と同様の手法を2回適用することによって、2, 3-(トリメチルシリル)7, 10-ジニトロテトラセンを合成した。更に続いて、3, 4-ジニトロフランを使用する代わりに、3-(トリメチルシリル)4-(オキシトリメチルシリル)フランを使用することを除き、上記の1, 2, 4, 5-テトラ(トリメチルシリル)ベンゼンから2, 3-ジ(トリメチルシリル)6, 7-ジニトロナフタレンを合成する手法と同様の手法を1回適用し、2-(オキシトリメチルシリル)3-(トリメチルシリル)1, 4, 8, 11-テトラニトロペンタセンを合成した後、前記2-(オキシトリメチルシリル)3-(トリメチルシリル)1, 4, 8, 11-テトラニトロペンタセン1mMを少量の水及びPhNMe<sub>3</sub>Fを含むTHF溶媒に溶解させた後、攪拌することで、2-ヒドロキシ1, 4, 8, 11-テトラニトロペンタセンを合成した。更に、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに窒素雰囲気下にて、水素化ジ(tert-ブチル)エトキシシラン5mM、THF30mlを仕込み、氷冷したのち、乾燥THF5ml、

前記2-ヒドロキシ1, 4, 8, 11-テトラニトロペンタセン5mMを加え、30℃にて1時間成熟を行うことによって、標記の1, 4, 8, 11-テトラニトロ-2-ジ-*t*-ブチルエトキシシリル-ペンタセンを合成した。

[0315] 得られた化合物について、赤外吸収測定を行ったところ、波長 $1035\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Cの吸収が見られた。化合物を含むクロロホルム溶液の紫外-可視吸収スペクトル測定を行ったところ、波長605nmに吸収が観測された。

[0316] 更に、化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

(8. 1ppm-8. 0ppm) (s) (1H:ペンタセン由来)

(7. 9ppm-7. 8ppm) (m) (8H:ペンタセン由来)

(3. 6ppm-3. 5ppm) (m) (6H:シリル基のエチル由来)

(1. 4ppm-1. 3ppm) (m)

(27H:シリル基の*t*-Bu基及びメチル基由来)

これらの結果から、この化合物が1, 4, 8, 11-テトラニトロ-2-ジ-*t*-ブチルエトキシシリル-ペンタセンであることを確認した。

[0317] 実施例12

まず、ガラス基板を有機溶媒(例えばアセトンやイソプロピルアルコール)中にて超音波洗浄した後、100W、5分間プラズマアッシングを行った。続いて、この基板上にRFスパッタ法にてITO透明電極薄膜を150nmの厚さに成膜し、パターンニングした。この状態にて、真空蒸着装置に導入し、槽内を $5.0 \times 10^{-6}$ Torrまで減圧した後、正孔輸送層としてTPDを50nm厚でITO透明電極上に蒸着し、更に発光層としてAlq3を50nm厚で正孔輸送層上に蒸着した。続いて、過酸化水素:硫酸=1:4の溶液中に、前記基板を15分間浸漬し、表面を親水化処理した。一方、実施例8で得られた3-ジ-*t*-ブチルメトキシシリル-9-ジフェニルメチルペンタセンをクロロホルム溶媒に溶解させ、2mMの試料溶液を作成しておき、続いてトラフ中の水面上に、試料溶液を所定量(100  $\mu$ l)滴下し、水面上に前記化合物の単分子膜(L膜)を形成させた。この状態で水面上に圧力を加え、所定の表面圧(30mN/cm<sup>2</sup>)とした後に、予めセットしておいた前記発光層まで積層した基板を一定速度で引き上げることによって、発光層上に電子輸送層を形成した。更に、陰極としてMgAgを200nm厚で電子輸

送層上に蒸着することによって、有機EL素子を製造した。

[0318] このようにして構築した有機EL素子は、特に発光層と電子輸送層との界面が化学結合を介して強固に結合されているため、電子輸送効率が高く、従って駆動電圧を小さくすることが可能である。構築した有機EL素子は $3500\text{cd}/\text{m}^2$ の最大放出が11.5Vの印加電圧にて確認された。

[0319] 実施例13

まず、ガラス基板を有機溶媒(例えばアセトンやイソプロピルアルコール)中にて超音波洗浄した後、100W、5分間プラズマアッシングを行った。続いて、この基板上にRFスパッタ法にてITO透明電極薄膜を150nmの厚さに成膜し、パターニングした。続いて、過酸化水素:硫酸=7:3の溶液中に、前記基板を15分間浸漬し、表面を親水化处理した。一方、実施例11で得られた1, 4, 8, 11-テトラニトロ-2-ジ-*n*-ブチルエトキシシリル-ペンタセンをクロロホルム溶媒に溶解させることによって、2mMの試料溶液を調製し、前記陽極まで積層した基板を浸漬することによって、陽極上に正孔輸送層を形成した。この状態にて、真空蒸着装置に導入し、槽内を $7.0 \times 10^{-6}\text{Torr}$ まで減圧した後、発光層としてAlq3を50nm厚で正孔輸送層上に蒸着した。更に、陰極としてMgAgを200nm厚で正孔輸送層上に蒸着することによって、有機EL素子を製造した。

[0320] このようにして構築した有機EL素子は、特に陽極と正孔輸送層との界面が化学結合を介して強固に結合されているため、正孔輸送効率あるいは電子輸送効率が高く、従って駆動電圧を小さくすることが可能である。構築した有機EL素子は $3300\text{cd}/\text{m}^2$ の最大放出が12.0Vの印加電圧にて確認された。

[0321] 実施例14

まず、ガラス基板を有機溶媒(例えばアセトンやイソプロピルアルコール)中にて超音波洗浄した後、100W、5分間プラズマアッシングを行った。続いて、この基板上にRFスパッタ法にてITO透明電極薄膜を100nmの厚さに成膜し、パターニングした。この状態にて、真空蒸着装置に導入し、槽内を $5.0 \times 10^{-6}\text{Torr}$ まで減圧した後、正孔輸送層としてTPDを50nm厚でITO透明電極上に蒸着し、更に発光層としてAlq3を50nm厚で正孔輸送層上に蒸着した。続いて、過酸化水素:硫酸=1:4の溶液

中に、前記基板を15分間浸漬し、表面を親水化処理した。一方、実施例9で得られた2, 3-ジ(ジ-*t*-ブチルメトキシシリル)-6, 8, 11, 13-テトラ(N, N-ジフェニルアミノ)ペンタセンをクロロホルム溶媒に溶解させ、2mMの試料溶液を作成しておき、続いてトラフ中の水面上に、試料溶液を所定量(100  $\mu$ l)滴下し、水面上に前記化合物単分子膜(L膜)を形成させた。この状態で水面上に圧力を加え、所定の表面圧(25 mN/cm<sup>2</sup>)とした後に、予めセットしておいた前記発光層まで積層した基板を一定速度で引き上げることによって、発光層上に電子輸送層を形成した。更に、陰極としてMgAgを100nm厚で電子輸送層上に蒸着することによって、有機EL素子を製造した。

[0322] このようにして構築した有機EL素子は、特に発光層と電子輸送層との界面が化学結合を介して強固に結合されているため、電子輸送効率が高く、従って駆動電圧を小さくすることが可能である。構築した有機EL素子は4500cd/m<sup>2</sup>の最大放出が10.5Vの印加電圧にて確認された。

[0323] 比較例2

まず、ガラス基板を有機溶媒(例えばアセトンやイソプロピルアルコール)中にて超音波洗浄した後、100W、5分間プラズマアッシングを行った。続いて、この基板上にRFスパッタ法にてITO透明電極薄膜を100nmの厚さに成膜し、パターンニングした。この状態にて、真空蒸着装置に導入し、槽内を $5.0 \times 10^{-6}$  Torrまで減圧した後、正孔輸送層としてTPDを50nm厚でITO透明電極上に蒸着し、更に発光層としてAlq3を50nm厚で正孔輸送層上に蒸着した。続いて、実施例9の中間体である6, 8, 11, 13-テトラ(N, N-ジフェニルアミノ)ペンタセンを、真空蒸着法により、発光層上に電子輸送層として10nm形成した。更に、陰極としてMgAgを100nm厚で電子輸送層上に蒸着することによって、有機EL素子を製造した。

[0324] このようにして構築した有機EL素子は15.0Vの印加電圧までの範囲にて、1000 Cd以上の発光が確認できなかった。

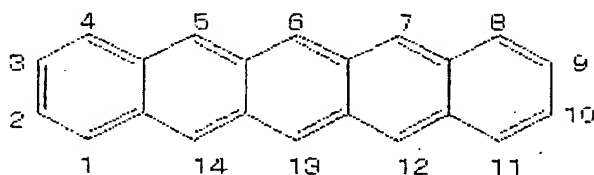
[0325] 本比較例では、発光層及び電子輸送層の間が物理吸着を介した結合であり、電子移動が非効率的であることが原因である。つまり、本発明の有機EL素子のように、層間で化学結合を介すると、低い印加電圧にて高い発光効率を得られることが確認で

きた。

[0326] 実施例15

以下の実施例では、直鎖アルキルユニットを、その炭素数で表す。例えばオクタデシル基はC18と示す。また、式(1)の化合物を $R^1[R^2]Pn[R^3]R^4$ と示す。また、中間体の名称を記述する上で、ペンタセンの各反応部位の番号を、下記式のようにする。従って、例えば $Si(OCH_3)_3[H]P5[H]C18$ は、2-(トリメトキシシラノ)-14-オクタデシル-ペンタセンと標記される。

[0327] [化47]



[0328] 以下ではまず、実施例15-1-15-5にて合成する有機シラン化合物の前駆体であるブロモ化物の合成方法を示す。

[0329] 合成例1 9-ブロモテトラセン、9, 10-ジブロモペンタセンの合成

9-ブロモテトラセンは以下の手法により合成した。まず、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに四塩化炭素50mLに溶解させたテトラセン1mM及びNBSを加え、AIBN存在下で1.5時間反応させた。未反応物及びHBrをろ過により除去した後、カラムクロマトグラフを用いて、1箇所のみがブロモ化された貯留物を取り出すことにより、表記の9-ブロモテトラセンを得た。

[0330] 合成例2 9, 10-ジブロモペンタセン

9, 10-ジブロモペンタセンは以下の手法により合成した。まず、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに溶解させたテトラセン1mM及びNCSを加え、AIBN存在下で10時間反応させた。未反応物及びHBrをろ過により除去した後、カラムクロマトグラフを用いて、4箇所が塩素化された貯留物を取り出すことにより、2, 3, 9, 10-テトラクロロテトラセンを得た。

[0331] 続いて、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた200mlガラスフラスコに、マグネシウム0.4M、HMPT(Hexamethyl phosphorous triamide)100mL

、THF20mL及び $I_2$  (触媒)、2, 3, 9, 10-テトラクロロテトラセン0. 1Mを加えた後、温度80℃にて、クロロトリメチルシラン0. 4Mを滴下し、30分間攪拌した後、130℃にて4日間還流させることにより、2, 3, 9, 10-テトラ(トリメチルシリル)テトラセンを合成した。

[0332] 続いて、200mLナスフラスコに、 $i$ -PrNH<sub>2</sub>20mM、PhI(OAc)<sub>2</sub> ((diacetoxyiodo) benzene) 50mM、ジクロロメタン50mLを加えた後、0℃にてCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (TfOH) 50mMを滴下し、2時間攪拌した。続いて前記2, 3, 9, 10-テトラ(トリメチルシリル)テトラセン50mMを含むジクロロメタン溶液10mLを0℃にて滴下し、室温にて2時間攪拌することにより、phenyl[2, 3, 9-tris(trimethylsilyl)tetracenyl]iodonium Triflateを合成した。更に続いて、50mLナスフラスコに、Bu<sub>4</sub>NF 2. 0MのTHF溶液を仕込み、前記phenyl[2, 3, 9-tris(trimethylsilyl)tetracenyl]iodonium Triflate 5mM及び3, 4-ジ(オキシトリメチルシリル)フラン10mMを含むジクロロメタン溶液10mLを0℃にて滴下し、30分間攪拌することで反応を進行させた。反応終了後、ジクロロメタン及び水にて抽出を行ない、カラムクロマトグラフにて精製を行うことで、1, 4-dihydro-1, 4-epoxypentacene誘導体を合成した。その後、前記1, 4-dihydro-1, 4-epoxypentacene誘導体をヨウ化リチウム1mM, DBU(1, 8-diazabicyclo[5. 4. 0]undec-7-ene) 10mMを含むTHF溶液10mLを、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた50mlガラスフラスコに仕込み、前記1, 4-dihydro-1, 4-epoxypentacene誘導体1mMを加えた後、窒素雰囲気下にて3時間還流させることで、反応を進行させた。反応終了後、抽出及びMgSO<sub>4</sub>による水分除去を行うことで、9, 10-ジヒドロキシペンタセンを合成した。更に、前記9, 10-ジヒドロキシペンタセン0. 1mM及びNBSを攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた50mlガラスフラスコに仕込み、AIBNを加え、2時間攪拌することにより、表記の9, 10-ジブロモペンタセンを合成した。

[0333] 合成例3 11, 12-ジブロモヘプタセンの合成

11, 12-ジブロモヘプタセンは合成例2における2, 3, 9, 10-テトラ(トリメチルシリル)テトラセンを出発原料として、以下の手法により合成した。すなわち、まず、3, 4-ジ(オキシトリメチルシリル)フランを使用する代わりに、3, 4-ジ(トリメチルシリル)フラ



ンを使用することを除き、合成例2における2, 3, 9, 10-テトラ(トリメチルシリル)テトラセンから9, 10-ジヒドロキシペンタセンを合成する手法と同様の手法を2回適用することにより、2, 3, 10, 11-テトラ(トリメチルシリル)ヘキサセンを合成した。更に、合成例2における2, 3, 9, 10-テトラ(トリメチルシリル)テトラセンから9, 10-ジブromoペンタセンを合成する手法と同様の手法を1回適用することにより、11, 12-ジブromoヘプタセンを得た。

[0334] 合成例4 13, 14-ジブromononセンの合成

13, 14-ジブromononセンは、合成例2における2, 3, 9, 10-テトラ(トリメチルシリル)テトラセンから9, 10-ジヒドロキシペンタセンを合成する手法と同様の手法を2回ではなく、4回適用することを除き、合成例3と同様の手法を適用することにより合成した。

[0335] 実施例15-1  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{H}]_3\text{P}_4[\text{H}]_3\text{C}_{18}$ の合成及び前記化合物を用いた薄膜の形成

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{H}]_3\text{P}_4[\text{H}]_3\text{C}_{18}$ は、以下の手法により合成した。

まず、所定量の1-ブromoオクタデカンを含む、例えばクロロホルム溶液中に、マグネシウムを加えることによって、グリニヤール試薬を形成させた。続いて、前記合成例1の9-ブromotetラセンのクロロホルム溶液をゆっくりと加えることによって、9-オクタデシルtetラセンを形成した。つづいて、例えばNBSを用いて前記中間体をブrom化した後に、3位以外がブrom化された化合物を抽出により除去することによって、3-ブromo-9-オクタデシルtetラセンを得た。更に、 $\text{H}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ をクロロホルム中に溶解させ、その溶液を、前記3-ブromo-9-オクタデシルtetラセンを含むクロロホルム溶液に加えることによって反応させ、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{H}]_3\text{P}_4[\text{H}]_3\text{C}_{18}$ を合成した(収率10%)。

[0336] 得られた化合物について、赤外吸収測定を行ったところ、波長 $1050\text{nm}^{-1}$ にSi-O-Cの吸収が見られた。このことより、得られた化合物にシリル基が含まれることが確認された。化合物を含むクロロホルム溶液の紫外-可視吸収スペクトル測定を行ったところ、波長 $481\text{nm}$ に吸収が観測された。この吸収は、分子に含まれるtetラセン骨格の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に起因しており、化合物がtetラセン骨格を含むことが確認できた。

[0837] 更に、化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

7. 80ppm〜7. 30ppm(m)

(20H 芳香族由来)

2. 80ppm〜1. 30ppm(m)

(52H メチレン及びメチル基由来(オクタデシル基及びエチル基に含まれる水素原子))

これらの結果から、この化合物が $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{H}] \text{P4}[\text{H}] \text{C18}$ であることを確認した。

[0338] 続いて、化学結合法を用いて、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{H}] \text{P4}[\text{H}] \text{C18}$ を用いた機能性有機薄膜を形成した。

[0339] まず、石英基板を過酸化水素と濃硫酸との混合溶液(混合比3:7)中において、1時間浸漬し、石英基板表面を親水化処理した。その後、得られた基板を不活性雰囲気下において、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{H}] \text{P4}[\text{H}] \text{C18}$ を2mM含む非水系溶媒(例えばトルエン)に10分間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行うことによって、石英基板上に $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{H}] \text{P4}[\text{H}] \text{C18}$ の機能性有機薄膜を形成した。形成した機能性有機薄膜の原子間力顕微鏡(AFM)測定により、高低差が約32. 5nmであることが確認された。また、AFM測定や電子線回折(ED)測定により、薄膜上に上記化合物の周期構造が観測され、前記化合物の配向性薄膜が形成されていることが確認できた。

[0340] 実施例15-2  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3] \text{P5}[\text{C18}] \text{C18}$ 合成及び前記化合物を用いた薄膜の形成

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3] \text{P5}[\text{C18}] \text{C18}$ は、実施例15-1と同様に以下の手法により合成した。

[0341] まず、実施例15-1と同様に所定量の1-ブロモオクタデカンを含む例えばクロロホルム溶液中にマグネシウムを加えることによって、グリニャール試薬を形成させた。続いて、前記合成例2の9, 10-ジブロモペンタセンのクロロホルム溶液をゆっくりと加えることによって、9, 10-ジオクタデシルペンタセンを形成した。つづいて、例えばNBSを用いて前記中間体をブロモ化した後に、2, 3位以外がブロモ化された化合物を

抽出により除去することによって、2, 3-ジブロモ-9, 10-ジオクタデシルペンタセンを得た。更に、 $\text{H-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ をクロロホルム中に溶解させ、その溶液を前記2, 3-ジブロモ-9, 10-ジオクタデシルペンタセンのクロロホルム溶液に加えることによって反応させ、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]\text{P5}[\text{C18}]\text{C18}$ を合成した(収率7%)。

[0342] また、実施例15-1と同様の評価により、得られた化合物が $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]\text{P5}[\text{C18}]\text{C18}$ であることを確認した。

[0343] 続いて、LB法を用いた前記化合物の有機薄膜の形成方法について記述する。

まず、上記 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]\text{P5}[\text{C18}]\text{C18}$ を例えばクロロホルム溶媒に溶解させ、2mMの試料溶液を作製した。続いてトラフ中の水面上に、試料溶液を所定量(例えば100  $\mu\text{l}$ )滴下し、水面上に前記化合物の単分子膜(L膜)を形成させた。この状態で水面上に圧力を加えて、所定の表面圧(例えば30mN/cm<sup>2</sup>)とした後に、水中に浸漬させていた基板を一定速度で引き上げることによってLB膜を形成させた。

[0344] 形成させた $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]\text{P5}[\text{C18}]\text{C18}$ の薄膜のAFM測定により、高低差が約36.2nmであることが確認された。また、AFM測定やED測定により、薄膜上に上記化合物の周期構造が観測された。その結果、前記化合物の配向性薄膜が形成されていることが確認できた。

[0345] 実施例15-3

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]\text{P5}[\text{C18}]\text{C18}$ の薄膜を有機半導体層として用いた有機TFTの作製

まず、マイカからなる基板24上にクロムを蒸着し、ゲート電極25を形成した。次に、プラズマCVD法により例えば、チッ化シリコン膜によるゲート絶縁膜26を堆積した後、クロム、金の順に蒸着を行い、通常のリソグラフィー技術によりソース電極27及びドレイン電極28を形成した。続いて、得られた基板の上に、実施例15-2で得た $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]\text{P5}[\text{C18}]\text{C18}$ を用いて、実施例15-3と同様にして有機半導体層29を形成することで、図7に示す有機TFTを得た。

[0346] 得られた有機半導体層29は、 $\pi$ 電子共役系分子が化学結合を介して基板と結合しており、かつ、上部がアルキル基によって保護されているために、耐久性が高いこ

とが特徴である。従って、TFT自体の耐久性も高くなる。

[0347] 得られた有機TFTの特性を図8に示す。この結果より、実施例15-3の有機TFTは、電界効果移動度が $2.1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、オン/オフ比が約6桁であり、良好な性能を有していた。

[0348] 実施例15-4

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]\text{P7}[\text{C15}]\text{C15}$ を用いた有機薄膜トランジスタの作製  
合成例2のジブロモペンタセンの代わりに合成例3のジブロモヘプタセンを使用すること以外は、実施例15-2と同様にして、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]\text{P7}[\text{C15}]\text{C15}$ を得た。上記有機シラン化合物を使用すること以外は、実施例15-3と同様にして、有機TFTを得た。

[0349] 得られた有機TFTの特性を図9に示す。この結果より、実施例15-4の有機TFTは、電界効果移動度が $2.3 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、オン/オフ比が約6桁であり、良好な性能を有していた。

[0350] 実施例15-5

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3[\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]\text{P9}[\text{C21}]\text{C21}$ を用いた有機薄膜トランジスタの作製  
合成例2のジブロモペンタセンの代わりに合成例4のジブロモノナセンを使用し、1-ブロモオクタデカンの代わりに1-ブロモヘニコセンを使用し、 $\text{H}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ の代わりに $\text{H}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を使用すること以外は、実施例15-2と同様にして、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3[\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]\text{P9}[\text{C21}]\text{C21}$ を得た。上記有機シラン化合物を使用すること以外は、実施例15-3と同様にして、有機TFTを得た。

[0351] 得られた有機TFTの特性を図10に示す。この結果より、実施例15-5の有機TFTは、電界効果移動度が $2.7 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、オン/オフ比が約6桁であり、良好な性能を有していた。

[0352] 実施例15-6

2-(tert-ブチル)8-トリクロロシリルペリレンの合成及び前記化合物を用いた有機薄膜トランジスタの作製

2-(tert-ブチル)8-トリクロロシリルペリレンは以下の手法により合成した。まず、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに四塩化炭

素50mLに溶解させたペリレン20mM、NBSを仕込み、AIBNを加えた後、2.5時間還流させることにより2, 8-ジブromoペリレンを合成した。続いて、前記2, 8-ジブromoペリレン及び $(\text{CH}_3)_3\text{CMgBr}$ を、ジエチルエーテル30mLに溶解させ、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加えた後、窒素雰囲気下、5時間還流することで、2-(tert-ブチル)8-bromoペリレンを合成した。更に、窒素雰囲気下にて、200mlナスフラスコに乾燥THF5ml、前記2-(tert-ブチル)8-bromoペリレン5mM、マグネシウムを加えた後、1時間攪拌することにより、グリニヤール試薬を形成したのち、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコにテトラクロロシラン5mM、THF30mlを仕込み、氷冷したのち、前記グリニヤール試薬を加え、30℃にて2時間成熟を行った。次いで、反応液を減圧にてろ過し、塩化マグネシウムを除いた後、ろ液からTHF及び未反応のクロロジ(tert-ブチル)メキシシランをストリップすることにより標記の2-(tert-ブチル)8-トリクロロシリルペリレンを15%の収率で得た。

[0353] 合成した2-(tert-ブチル)8-トリクロロシリルペリレンについて、赤外吸収測定、紫外-可視吸収測定、NMR測定を行った。得られた化合物を直接測定することは、化合物の反応性が高いことより不可能であるため、化合物をエタノールと反応させ(塩化水素の発生を確認した)、末端の塩素をエトキシ基に変換した後、測定を行った。その結果、赤外吸収測定より、波長 $1030\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Cの吸収が見られた。また、紫外-可視吸収スペクトル測定より、波長380nmの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移吸収を得た。NMR測定結果については、以下の結果を得た。

[0354] (8.0ppm~7.8ppm) (m) (2H; ペリレン骨格由来)  
(7.5ppm~7.3ppm) (m) (8H; ペリレン骨格由来)  
(3.8ppm~3.6ppm) (m) (6H; シリル基のエチル基由来)  
(1.5ppm~1.4ppm) (m) (18H; シリル基のメチル基及びtert-ブチル基由来)  
これらの結果から、この化合物が2-(tert-ブチル)8-トリクロロシリルペリレンであることを確認した。

[0355] 上記有機シラン化合物を使用すること以外は、実施例15-3と同様にして、有機TF Tを得た。

得られた有機TFTの特性を図11に示す。この結果より、実施例6の有機TFTは、電界効果移動度が $1.1 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ で、オン/オフ比が約6桁であり、良好な性能を有していた。

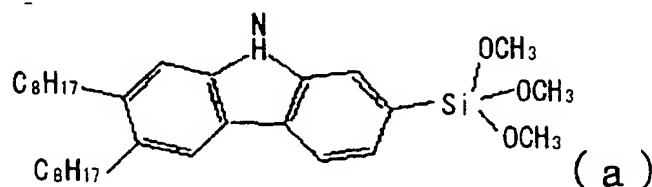
[0356] 実施例15-1、2及び4-6では、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{H}] \text{P4}[\text{H}] \text{C18}$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3] \text{P5}[\text{C18}] \text{C18}$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3] \text{P7}[\text{C15}] \text{C15}$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3[\text{Si}(\text{OCH}_3)_3] \text{P9}[\text{C21}] \text{C21}$ 、2-(tert-ブチル)8-トリクロロシリルペリレンの合成方法を示した。また、実施例15-1及び2では、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{H}] \text{P4}[\text{H}] \text{C18}$ 及び $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3] \text{P5}[\text{C18}] \text{C18}$ を用いた薄膜の形成方法を示した。実施例15-3-6では、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3] \text{P5}[\text{C18}] \text{C18}$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3] \text{P7}[\text{C15}] \text{C15}$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3[\text{Si}(\text{OCH}_3)_3] \text{P9}[\text{C21}] \text{C21}$ 、2-(tert-ブチル)8-トリクロロシリルペリレンを用いた有機TFTを示した。

[0357] しかし、これらの実施例は上記化合物のみに限定されるわけではなく、実施例15-1、2及び4-6と同様の方法により、本発明の他の有機シラン化合物を製造できる。また、実施例15-1及び2以外の本発明の有機シラン化合物もこれら実施例と同様の方法により薄膜とすることができる。また、実施例15-4-6以外の本発明の有機シラン化合物もこれら実施例と同様の方法により有機TFTとすることができる。

[0358] 更に、上記実施例15-2の通り、本発明の有機シラン化合物を用いた薄膜は高い配向性を有しており、また、導電性を発揮するアセン骨格同士が基板表面と平行方向に結合していない。そのため、実施例15-3のように有機TFTの半導体層として使用することが可能であり、その場合、高い移動度を有し、かつ、リーク電流を押さえられる高い特性を持った有機TFTが得られる。

[0359] 実施例16-1 下記式(a)にて表される有機シラン化合物の合成

[0360] [化48]



[0361] 上記化合物は以下の手法により合成した。

まず、0.1Mのカルバゾール(CAS 86-74-8)を含む四塩化炭素溶液を攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加え、NBSを仕込み、AIBNを加えた後、5時間還流させることにより6, 7-ジブロモカルバゾールを合成した。続いて、0.05Mの前記6, 7-ジブロモカルバゾール及び0.1Mの $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{MgBr}$ を、ジエチルエーテル30mLに溶解させ、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加えた後、窒素雰囲気下、5時間還流することで、6, 7-ジオクチルカルバゾールを合成した。続いて、前記6, 7-ジオクチルカルバゾールを攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加え、NBSを仕込み、AIBNを加えた後、2.5時間還流させることにより3-ブロモ-6, 7-ジオクチルカルバゾールを形成した後、更に0.02Mのトリメトキシクロロシランを加え、6時間還流することで標記の2-トリメキシシリル-6, 7-ジオクチルカルバゾールを合成した。

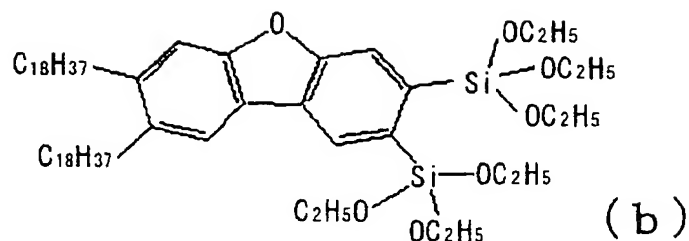
[0362] 標記の化合物の赤外吸収測定より、波長 $1030\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Cの吸収が見られた。また、NMR測定結果については以下の結果を得た。

- 8. 5ppm (1H:カルバゾール Nに直接結合する水素由来)
- 7. 4ppm (3H:カルバゾール由来)
- 7. 2ppm (1H:カルバゾール由来)
- 7. 0ppm (1H:カルバゾール由来)
- 3. 6ppm (9H:シリル基のメチル基由来)
- 2. 6ppm (4H:オクチル基由来)
- 1. 6ppm (4H:オクチル基由来)
- 1. 3ppm (16H:オクチル基由来)
- 1. 2ppm (6H:オクチル基由来)

以上の結果より、合成した化合物が標記の化合物であることを確認した。

[0363] 実施例16-2 下記式(b)にて表される有機シラン化合物の合成

[0364] [化49]



[0365] 上記化合物は以下の手法により合成した。

まず、0.1Mのジベンゾフラン(CAS 132-64-9)を開始材料とし、カルバゾールを使用する代わりにジベンゾフランを使用すること、 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_7\text{MgBr}$ の代わりに $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{MgBr}$ を使用することを除き、実施例16-1と同様の手法を適用することで、6, 7-ジオクタデシル-ジベンゾフランを合成した。続いて、前記6, 7-ジオクタデシル-ジベンゾフランを攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加え、NBSを仕込み、AIBNを加えた後、7時間還流させることにより2, 3-ジブromo-6, 7-ジオクタデシル-ジベンゾフランを形成した後、更に0.04Mのトリエトキシクロシランを加え、6時間還流することで標記の2-トリエトキシシリル-6, 7-ジオクタデシル-ジベンゾフランを合成した。

[0366] 標記の化合物の赤外吸収測定より、波長 $1020\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Cの吸収が見られた。また、NMR測定結果については以下の結果を得た。

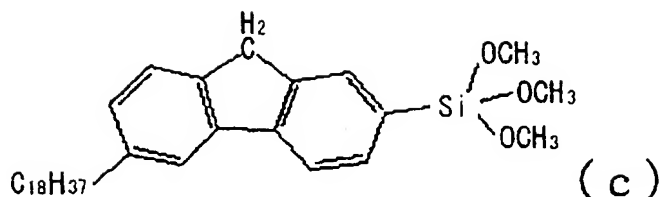
- 7. 4ppm (2H:ジベンゾフラン由来)
- 7. 2ppm (2H:ジベンゾフラン由来)
- 3. 8ppm (12H:シリル基のメチレン基由来)
- 2. 6ppm (4H:オクタデシル基由来)
- 1. 6ppm (4H:オクタデシル基由来)
- 1. 3ppm (56H:オクタデシル基由来)
- 1. 2ppm (24H:オクタデシル基及びシリル基のメチル基由来)

以上の結果より、合成した化合物が標記の化合物であることを確認した。

[0367] 実施例16-3 下記構造式(c)にて表される有機シラン化合物の合成



[0368] [化50]



[0369] 上記化合物は以下の手法により合成した。

まず、0.1Mのフルオレン(CAS 86-73-7)を含む四塩化炭素溶液を攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加え、NBSを仕込み、AIBNを加えた後、2.5時間還流させることにより6-ブロモフルオレンを合成した。続いて、0.05Mの前記6-ブロモフルオレン及び0.05Mの $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{MgBr}$ を、ジエチルエーテル30mLに溶解させ、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加えた後、窒素雰囲気下、5時間還流することで、6-オクタデシルフルオレンを合成した。続いて、前記6-オクタデシルフルオレンを攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加え、NBSを仕込み、AIBNを加えた後、2.5時間還流させることにより3-ブロモ-6-オクタデシルフルオレンを形成した後、更に0.01Mのトリメトキシクロロシランを加え、4時間還流することで標記の2-トリメトキシシリル-6-オクタデシルフルオレンを合成した。

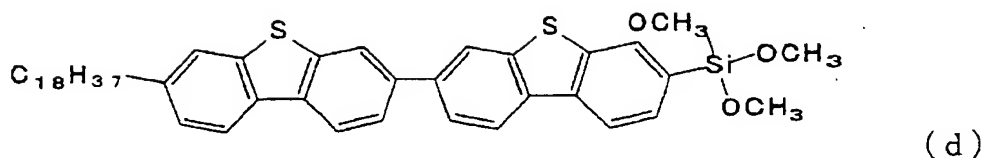
[0370] 標記の化合物の赤外吸収測定より、波長 $1025\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Cの吸収が見られた。また、NMR測定結果については以下の結果を得た。

- 7. 6ppm (4H:フルオレン由来)
- 7. 4ppm (2H:フルオレン由来)
- 3. 8ppm (10H:シリル基のメチレン基及びフルオレン由来)
- 2. 6ppm (2H:オクタデシル基由来)
- 1. 6ppm (2H:オクタデシル基由来)
- 1. 3ppm (30H:オクタデシル基由来)
- 1. 2ppm (3H:オクタデシル基由来)

以上の結果より、合成した化合物が標記の化合物であることを確認した。

[0371] 実施例16-4 下記構造式(d)にて表される有機シラン化合物の合成

[0372] [化51]



[0373] 上記化合物は以下の手法により合成した。

まず、フルオレンの代わりにジベンゾチオフェン(CAS 132-65-0)を用いることを除き、実施例16-3と同様の手法により6-ブロモジベンゾチオフェンならびに2-ブロモ-6-オクタデシル-ジベンゾチオフェンを合成した。

[0374] 続いて、前記6-ブロモジベンゾチオフェンの四塩化炭素溶液を金属マグネシウムがあらかじめ入った100mlナスフラスコに加え、2時間還流することでグリニヤール試薬を形成した後、2-ブロモ-6-オクタデシル-ジベンゾチオフェンの四塩化炭素溶液を攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加え、窒素雰囲気下で5時間還流することで2量体を合成した。更に、前記2量体を攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加え、NBSを仕込み、AIBNを加えた後、2.5時間還流させることによりブロモ化させた後、0.01Mのトリメトキシクロシランを加え、4時間還流することで標記の化合物を合成した。

[0375] 標記の化合物の赤外吸収測定より、波長 $1020\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Cの吸収が見られた。また、NMR測定結果については以下の結果を得た。

- 8. 0ppm (2H:ジベンゾチオフェン基由来)
- 7. 8ppm (5H:ジベンゾチオフェン基由来)
- 7. 5ppm (3H:ジベンゾチオフェン基由来)
- 7. 2ppm (2H:ジベンゾチオフェン基由来)
- 3. 6ppm (9H:シリル基のメチル基由来)
- 2. 6ppm (2H:オクタデシル基由来)
- 1. 6ppm (2H:オクタデシル基由来)
- 1. 3ppm (30H:オクタデシル基由来)
- 1. 2ppm (3H:オクタデシル基由来)

以上の結果より、合成した化合物が標記の化合物であることを確認した。

## [0376] 準備例3 ペンタフェンの合成

実施例16-5にて使用するペンタフェンは以下の手法により合成した。

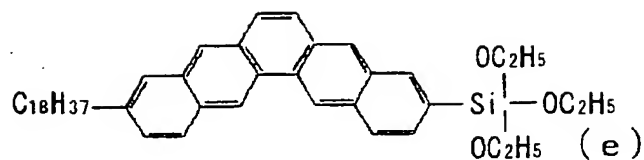
まず、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに溶解させたフェナントレン(CAS 85-01-8) 1mM及びNCSを加え、AIBN存在下で10時間反応させた。未反応物及びHBrをろ過により除去した後、カラムクロマトグラフを用いて、4箇所が塩素化された貯留物を取り出すことにより、2, 3, 6, 7-テトラクロロフェナントレンを得た。

[0377] 続いて、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた200mlガラスフラスコに、マグネシウム0.4M、HMPT(Hexamethyl phosphorous triamide) 100mL、THF 20mL及び $I_2$ (触媒)、2, 3, 9, 10-テトラクロロフェナントレン0.1Mを加えた後、温度80℃にて、クロロトリメチルシラン0.4Mを滴下し、30分間攪拌した後、130℃にて4日間還流させることにより、2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)フェナントレンを合成した。

[0378] 続いて、200mLナスフラスコに、 $i\text{-PrNH}$  40mM、 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  ((diacetoxyiodo)benzene) 100mM、ジクロロメタン100mLを加えた後、0℃にて $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  ( $\text{TfOH}$ ) 100mMを滴下し、2時間攪拌した。続いて前記2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)フェナントレン50mMを含むジクロロメタン溶液10mLを0℃にて滴下し、室温にて2時間攪拌することにより、トリフラート体を合成した。更に続いて、50mLナスフラスコに、 $\text{Bu}_4\text{NF}$  2.0MのTHF溶液を仕込み、前記トリフラート体5mM及び3, 4-ジ(オキシトリメチルシリル)フラン20mMを含むジクロロメタン溶液10mLを0℃にて滴下し、2時間攪拌することで反応を進行させた。反応終了後、ジクロロメタン及び水にて抽出を行ない、カラムクロマトグラフにて精製を行ったのち、更に、ヨウ化リチウム1mM、DBU(1, 8-diazabicyclo[5. 4. 0]undec-7-ene) 10mMを含むTHF溶液10mLを含む攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた50mlガラスフラスコ中に1mM導入し、窒素雰囲気下にて3時間還流させることで、反応を進行させた。反応終了後、抽出及び $\text{MgSO}_4$ による水分除去を行うことで、ペンタフェンを合成した。

[0379] 実施例16-5 下記構造式(e)にて表される有機シラン化合物の合成

[0380] [化52]



[0381] 上記化合物は準備例3で合成したペンタフェンを用い、以下の手法により合成した。

まず、フルオレンの代わりにペンタフェンを用いることを除き、実施例9と同様の手法により10-オクタデシルペンタフェン、3-ブロモ-10-オクタデシルペンタフェンを合成した。更に、実施例16-4と同様にトリエトキシクロシランと反応させることで、標記の化合物を合成した。

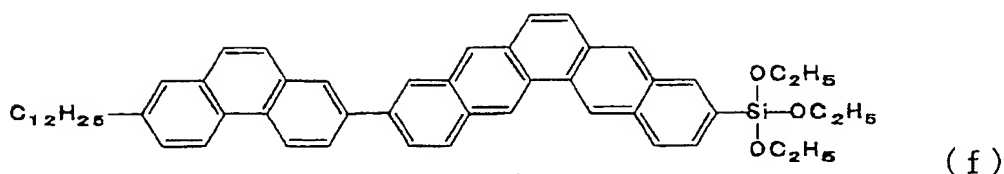
[0382] 標記の化合物の赤外吸収測定より、波長1020cm<sup>-1</sup>にSi-O-Cの吸収が見られた。また、NMR測定結果については以下の結果を得た。

- 8. 3ppm (4H: ペンタフェン由来)
- 7. 9ppm (5H: ペンタフェン由来)
- 7. 4ppm (2H: ペンタフェン由来)
- 7. 2ppm (1H: ペンタフェン由来)
- 3. 8ppm (6H: シリル基のメチレン基由来)
- 2. 6ppm (2H: オクタデシル基由来)
- 1. 6ppm (2H: オクタデシル基由来)
- 1. 3ppm (30H: オクタデシル基由来)
- 1. 2ppm (12H: オクタデシル基及びシリル基のメチル基由来)

以上の結果より、合成した化合物が標記の化合物であることを確認した。

[0383] 実施例16-6 下記構造式(f)にて表される有機シラン化合物の合成

[0384] [化53]



[0385] 上記化合物は以下の手法により合成した。0.1Mフェナントレンを含む四塩化炭素溶液を、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加え、NBSを仕込み、AIBNを加えた後、2.5時間還流させることにより2-ブロモフェナントレンを合成した。続いて、0.05Mの前記2-ブロモフェナントレン及び0.05Mの $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{MgBr}$ を、ジエチルエーテル30mLに溶解させ、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加えた後、窒素雰囲気下、5時間還流することで、2-ブロモフェナントレンを合成した。続いて、前記2-ブロモフェナントレンの四塩化炭素溶液を金属マグネシウムが入った100mlナスフラスコに加え、2時間還流することでグリニヤール試薬を形成した後、更に実施例16-5の中間体である10-ブロモペンタフェンの四塩化炭素溶液を攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加え、窒素雰囲気下で5時間還流することで2量体化させた。更に、前記2量体を攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加え、NBSを仕込み、AIBNを加えた後、2.5時間還流させることによりブロモ化させた後、0.01Mのトリエトキシクロロシランを加え、4時間還流することで標記の化合物を合成した。

[0386] 標記の化合物の赤外吸収測定より、波長 $1020\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Cの吸収が見られた。また、NMR測定結果については以下の結果を得た。

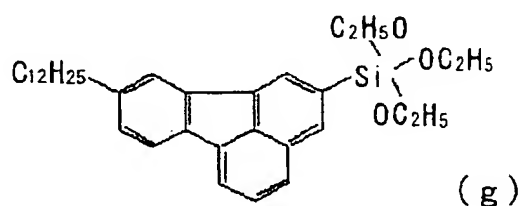
- 8. 5ppm (2H:フェナントレン基由来)
- 8. 3ppm (5H:フェナントレン基及びペンタフェン基由来)
- 8. 1ppm (3H:ペンタフェン基由来)
- 7. 9ppm (3H:フェナントレン基及びペンタフェン基由来)
- 7. 7ppm (3H:フェナントレン基及びペンタフェン基由来)
- 7. 6ppm (1H:ペンタフェン基由来)
- 7. 4ppm (2H:ペンタフェン基由来)

- 3. 8ppm (6H:シリルのメチレン基由来)
- 2. 6ppm (2H:ドデシル基由来)
- 1. 6ppm (2H:ドデシル基由来)
- 1. 3ppm (18H:ドデシル基由来)
- 1. 2ppm (12H:ドデシル基及びシリル基のメチル基由来)

以上の結果より、合成した化合物が標記の化合物であることを確認した。

[0387] 実施例16-7 下記構造式(g)にて表される有機シラン化合物の合成

[0388] [化54]



[0389] 上記化合物は以下の手法により合成した。まず、0.1Mのフルオランテン(CAS 206-44-0)を含む四塩化炭素溶液を攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加え、NBSを仕込み、AIBNを加えた後、5時間還流させることにより8-ブロモフルオランテンを合成した。続いて、0.05Mの前記8-ブロモフルオランテン及び0.1Mの $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{MgBr}$ を、ジエチルエーテル30mLに溶解させ、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加えた後、窒素雰囲気下、5時間還流することで、8-ジドデシルフルオランテンを合成した。続いて、前記8-ジドデシルフルオランテンを攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加え、NBSを仕込み、AIBNを加えた後、2.5時間還流させることにより5-ブロモ-8-ドデシルフルオランテンを形成した後、更に0.02Mのトリエトキシクロロシランを加え、6時間還流することで標記の3-トリエトキシシリル-6-ドデシルフルオランテンを合成した。

[0390] 標記の化合物の赤外吸収測定より、波長 $1040\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Cの吸収が見られた。また、NMR測定結果については以下の結果を得た。

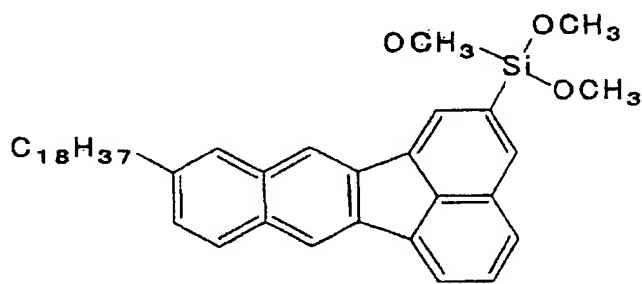
- 7. 8ppm (3H:フルオランテン由来)
- 7. 6ppm (2H:フルオランテン由来)

- 7. 3ppm (3H:フルオランテン由来)
- 3. 6ppm (6H:シリル基のメチレン基由来)
- 2. 5ppm (2H:ドデシル基由来)
- 1. 5ppm (2H:ドデシル基由来)
- 1. 3ppm (24H:ドデシル基由来)
- 1. 2ppm (12H:ドデシル基及びシリル基のメチル基由来)

以上の結果より、合成した化合物が標記の化合物であることを確認した。

[0391] 実施例16-8 下記構造式(h)にて表される有機シラン化合物の合成

[0392] [化55]



(h)

[0393] 上記化合物は以下の手法により合成した。まず、ベンゾフルオランテン(CASNO. 207-08-9)を50mM含む四塩化炭素溶液中に100mMNBS及びAIBNを加え、 $N_2$ 雰囲気下で60℃2時間反応させたのち、未反応物をろ過により除去した後、カラムクロマトグラフを用いて、1箇所のみがブロモ化された貯留物を取り出すことにより、9-ブロモベンゾフルオランテンを合成した。続いて、 $CH_3(CH_2)_{17}MgBr$ 20mMを含むTHF溶液中に前記9-ブロモベンゾフルオランテン20mMを加え、20℃4時間反応させることによって、9-オクタデシルベンゾフルオランテンを合成した。続いて、前記9-オクタデシルベンゾフルオランテンを攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加え、NBSを仕込み、AIBNを加えた後、2.5時間還流させることにより5-ブロモ9-オクタデシルベンゾフルオランテンを形成した後、更に0.02Mのトリメトキシクロロシランを加え、6時間還流することで標記の5-トリメトキシシリル9-オクタデシルベンゾフルオランテンを合成した。

[0394] 標記の化合物の赤外吸収測定より、波長 $1045cm^{-1}$ にSi-O-Cの吸収が見られた

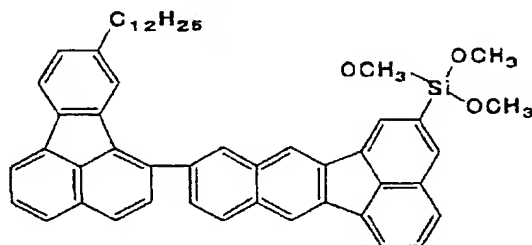
また、NMRについては以下の結果を得た。

- 8. 1ppm (1H ベンゾフルオランテン基由来)
- 8. 0ppm (1H ベンゾフルオランテン基由来)
- 7. 9ppm (1H ベンゾフルオランテン基由来)
- 7. 8ppm (1H ベンゾフルオランテン基由来)
- 7. 7ppm (5H ベンゾフルオランテン基由来)
- 7. 6ppm (1H ベンゾフルオランテン基由来)
- 7. 3ppm (1H ベンゾフルオランテン基由来)
- 3. 6ppm (9H メトキシ基メチル基由来)
- 2. 5ppm (2H:オクタデシル基由来)
- 1. 5ppm (2H:オクタデシル基由来)
- 1. 3ppm (30H:オクタデシル基由来)
- 1. 2ppm (3H:オクタデシル基由来)

以上の結果より、上記化合物が標記の化合物であることを確認した。

[0395] 実施例16-9 下記構造式(i)にて表される有機シラン化合物の合成

[0396] [化56]



(i)

[0397] 上記化合物は以下の手法により合成した。まず、実施例16-8の中間体である9-ブロモベンゾフルオランテンの四塩化炭素溶液を金属マグネシウムが入った100mlナスフラスコに加え、2時間還流することでグリニヤール試薬を形成した後、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに導入し、更に実施例16-7の中間体である3-ブロモ-6-ドデシルフルオランテンの四塩化炭素溶液をに加え、窒素雰囲気下で5時間還流することで2量体を合成した。続いて、前記2量体を



攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコに加え、NBSを仕込み、AIBNを加えた後、2.5時間還流させることによりブロモ化させた後、0.01Mのトリエトキシクロロシランを加え、4時間還流することで標記の化合物を合成した。

[0398] 標記の化合物の赤外吸収測定より、波長 $1045\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Cの吸収が見られた。

また、NMRについては以下の結果を得た。

- 8. 1ppm (1H ベンゾフルオランテン基由来)
- 8. 0ppm (1H ベンゾフルオランテン基由来)
- 7. 9ppm (1H ベンゾフルオランテン基由来)
- 7. 8ppm (4H ベンゾフルオランテン基及びフルオランテン基由来)
- 7. 7ppm (5H ベンゾフルオランテン基由来)
- 7. 6ppm (3H ベンゾフルオランテン基及びフルオランテン基由来)
- 7. 3ppm (4H ベンゾフルオランテン基及びフルオランテン基由来)
- 3. 6ppm (6H:シリル基のメチレン基由来)
- 2. 5ppm (2H:ドデシル基由来)
- 1. 5ppm (2H:ドデシル基由来)
- 1. 3ppm (24H:ドデシル基由来)
- 1. 2ppm (12H:ドデシル基及びシリル基のメチル基由来)

以上の結果より、上記化合物が標記の化合物であることを確認した。

[0399] 実施例16-10 薄膜及びTFTデバイスの形成

実施例3と同様の手法にて実施例7-15にて合成した材料を半導体層とした有機TFTデバイスを形成した。形成した有機TFTデバイスの特性を表1に示す。

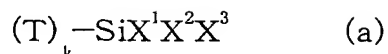
[0400] [表1]

材料	主骨格	移動度	ON/OFF 比
実施例 16-1 の化合物	カルバゾール	$2.2 \times 10^{-2}$	5
実施例 16-2 の化合物	ジベンゾフラン	$3.2 \times 10^{-2}$	5
実施例 16-3 の化合物	フルオレン	$1.2 \times 10^{-2}$	4
実施例 16-4 の化合物	ジベンゾチオフェン	$7.5 \times 10^{-2}$	5
実施例 16-5 の化合物	ペンタフェン	0.15	6
実施例 16-6 の化合物	フェナントレン-ペンタフェン	0.17	6
実施例 16-7 の化合物	フルオランテン	$3.0 \times 10^{-2}$	4
実施例 16-8 の化合物	ベンゾフルオランテン	$4.0 \times 10^{-2}$	5
実施例 16-9 の化合物	フルオランテン-ベンゾフルオランテン	$5.5 \times 10^{-2}$	5

[0401] 表1の結果より、いずれの材料を用いた有機TFTデバイスにおいても、TFT特性を有することが確認できた。

## 請求の範囲

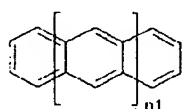
[1] 一般式(a);



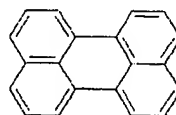
(式中、Tは5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2～10の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である;kは1～10の整数である;X<sup>1</sup>～X<sup>3</sup>は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表される有機シラン化合物。

[2] Tが、一般式(I)～(IX)

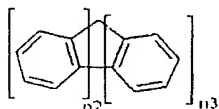
[化1]



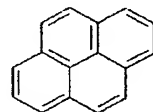
(I)



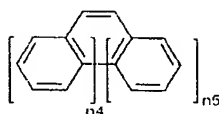
(V)



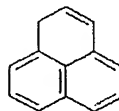
(II)



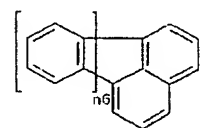
(VI)



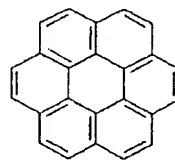
(III)



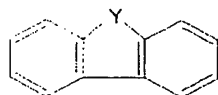
(VII)



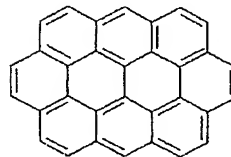
(IV)



(VIII)



(X)



(IX)

(式(I)中、n<sup>1</sup>は0～10の整数である;式(II)中、n<sup>2</sup>及びn<sup>3</sup>はそれぞれ、それらの和が1～9となるような0以上の整数である;式(III)中、n<sup>4</sup>及びn<sup>5</sup>はそれぞれ、それらの和が2～9となるような1以上の整数である;式(IV)中、n<sup>6</sup>は0～7の整数である;式(X)中、Yは炭素、窒素、酸素、硫黄原子より選択される原子、又はこれら原子のいずれ

がを含む有機残基である)

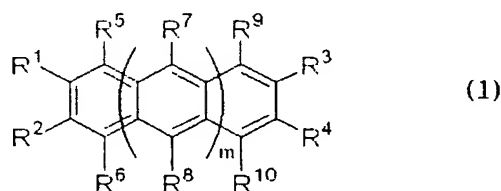
で表される化合物からなる群から選択される縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である請求項1に記載の有機シラン化合物。

[3] 有機基が機能性基を更に有し、機能性基が、置換又は無置換のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ジアリールアミノ基、ジ又はトリアリールアルキル基、アルコキシ基、オキシアリール基、ニトリル基、ニトロ基、又はエステル基である請求項1に記載の有機シラン化合物。

[4] 前記隣接分子と反応することのない基が、置換又は無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ジアリールアミノ基、もしくはジ又はトリアリールアルキル基である請求項1に記載の有機シラン化合物。

[5] 前記縮合多環式炭化水素化合物が、式(1)

[化2]



(式中、mは0～10である；R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>のうち少なくとも1個の基は一般式-SiX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>X<sup>3</sup>(X<sup>1</sup>～X<sup>3</sup>のうち少なくとも1個の基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表されるシリル基であり、少なくとも1個の基は電子供与性又は電子吸引性の機能性基であり、他の基は水素原子である)

で表される請求項3に記載の有機シラン化合物。

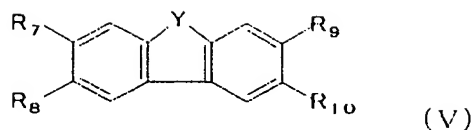
[6] 前記mが0～7である請求項5に記載の有機シラン化合物。

[7] 前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の少なくとも一方がシリル基であり、前記R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>がともに炭素数1～30の直鎖炭化水素基である請求項5に記載の有機シラン化合物。

[8] 前記R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の一方が炭素数1～30の直鎖炭化水素基であり、他方が水素原子である請求項5に記載の有機シラン化合物。

[9] 前記有機シラン化合物が、式(V)

[化3]

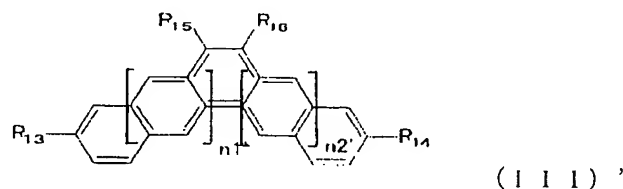


(式中 $R^7$ 及び $R^8$ は同一又は異なって、 $\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ で表されるシリル基又は水素原子であり(ただし、 $R^7$ 、 $R^8$ が同時に水素原子の場合は含まない)、 $Y$ は $\text{C}(\text{R}^{11})_2$ 、 $\text{NR}^{12}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ から選択され(ここで、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ は水素原子であるが、他の官能基を直接結合していてもよい)、 $\text{X}^1\text{—X}^3$ は、同一又は異なって、 $\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$  ( $m=0\text{—}9$ )で表されるアルコキシ基あるいはハロゲン原子であり、 $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{10}$ は、疎水基又は水素原子である(ただし、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ が同時に水素原子の場合は含まない))

にて表される請求項3に記載の有機シラン化合物。

[10] 前記有機シラン化合物が、式(III)'

[化4]

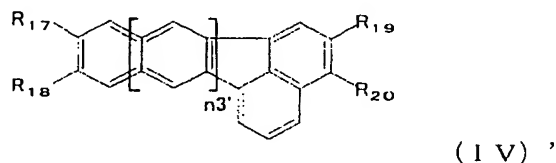


(式中 $\text{R}^{13}$ は $\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ で表されるシリル基であり、 $\text{R}^{14}\text{—R}^{16}$ は同一又は異なって疎水基又は水素原子であり(ただし、 $\text{R}^{14}\text{—R}^{16}$ が同時に水素原子の場合は含まない)、 $n^{1'}$ 及び $n^{2'}$ は合計して0—8の整数であり、 $\text{X}^1\text{—X}^3$ は、同一又は異なって、 $\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$  ( $m=0\text{—}9$ )で表されるアルコキシ基あるいはハロゲン原子である)

にて表される請求項3に記載の有機シラン化合物。

[11] 前記有機シラン化合物が、式(IV)'

[化5]



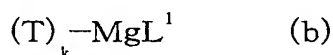
(式中 $\text{R}^{17}\text{—R}^{20}$ は下記2つの条件のいずれかを満たす:

条件1  $R^{17}$  及び  $R^{18}$  は同一又は異なって、 $SiX^1X^2X^3$  で表されるシリル基又は水素原子であり(ただし、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$  が同時に水素原子の場合は含まない)、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$  は同一又は異なって水素原子あるいは疎水基であり(ただし、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$  が同時に水素原子の場合は含まない)、 $X^1-X^3$  は、同一又は異なって、 $O(CH_2)_mCH_3$  ( $m=0-9$ ) で表されるアルコキシ基あるいはハロゲン原子である

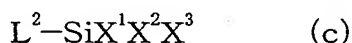
条件2  $R^{19}$  及び  $R^{20}$  は同一又は異なって、 $SiX^1X^2X^3$  で表されるシリル基又は水素原子であり(ただし、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$  が同時に水素原子の場合は含まない)、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$  は同一又は異なって水素原子あるいは疎水基であり(ただし、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$  が同時に水素原子の場合は含まない)、 $X^1-X^3$  は、同一又は異なって、 $O(CH_2)_mCH_3$  ( $m=0-9$ ) で表されるアルコキシ基あるいはハロゲン原子である)

にて表される請求項3に記載の有機シラン化合物。

[12] 一般式(b);

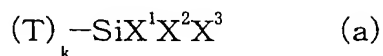


(式中、Tは5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2-10の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である;kは1-10の整数である;L<sup>1</sup>はハロゲン原子である)で表される化合物と、一般式(c);



(式中、L<sup>2</sup>は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1-4のアルコキシ基である; $X^1-X^3$ は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表される化合物とをグリニヤール反応させて

一般式(a);



(式中、T、k、 $X^1-X^3$ は上記と同一)で表される $\pi$ 電子共役系有機シラン化合物を得る有機シラン化合物の製造方法。

[13] 式(1-1)

[化6]



(1-1)

(式中、 $n$ は0～10の整数である)

にて表されるナフタレン誘導体と $R^3-Br$  ( $R^3$ は疎水基である)とをグリニヤール反応を用いて、反応させることによって

式(1-2)

[化7]



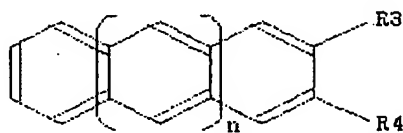
(1-2)

(式中、 $n$ と $R^3$ は上記と同一)

にて表される中間体を形成する第一の工程と、

前記中間体の $R^3$ の $\alpha$ 炭素をブロモ化させたのちに、 $R^4-Br$  ( $R^4$ は疎水基である)とグリニヤール反応させることによって、式(1-3)

[化8]



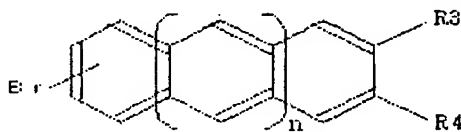
(1-3)

(式中、 $n$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は上記と同一)

を形成する第二の工程と、

式(1-3)にて表される中間体をブロモ化させた式(1-4)

[化9]

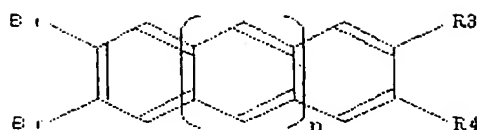


(1-4)

(式中、 $n$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は上記と同一)

あるいは式(1-5)

[化10]

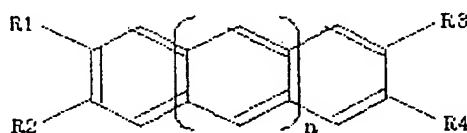


(1-5)

(式中、 $n$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は上記と同一)にて表される中間体を得る第三の工程と、

式(1-4)及び(1-5)で表される中間体と、 $H-SiX^1X^2X^3$ (ただし、 $X^1-X^3$ はのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表されるシラン化合物とを反応させる第四の工程を経ることで、式(I)'

[化11]



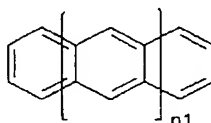
(I)'

(式中、 $n$ 、 $R^1-R^4$ は上記と同一)

を得る請求項12に記載の有機シラン化合物の製造方法。

[14] 前記Tが式(I)

[化12]



(I)

(式中 $n^1$ は0-10の整数)

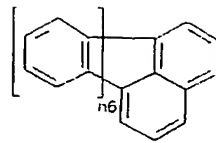
で表され、式(I)で表される縮合多環式炭化水素化合物が、

(1)原料化合物の隣接する2つの炭素原子に結合する水素原子を、エチニル基又はその誘導体で置換し、エチニル基同士を閉環反応させる工程を繰り返す方法、又は  
(2)原料化合物の炭素原子に結合する水素原子をトリフラート基で置換し、フラン又はその誘導体と反応させ、次いで酸化する工程を繰り返す方法  
により得られる請求項12に記載の有機シラン化合物の製造方法。

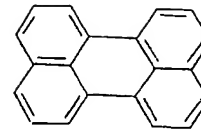
[15] 前記Tが式(IV)又は(V)



[化13]



(IV)

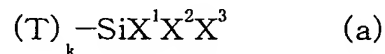


(V)

(式中 $n^6$ は0～7の整数)

で表され、式(IV)又は(V)で表される縮合多環式炭化水素化合物が、原料化合物の隣接する2つの炭素原子に結合する水素原子を、エチニル基又はその誘導体で置換し、エチニル基同士を閉環反応させる工程を繰り返す方法により得られる請求項12に記載の有機シラン化合物の製造方法。

[16] 一般式(a)；



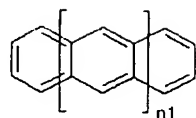
(式中、Tは5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2～10の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である；kは1～10の整数である； $X^1-X^3$ は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表される有機シラン化合物に由来し、シロキサン結合を介して基板に結合させた薄膜である機能性有機薄膜。

[17] 前記有機基が疎水基を更に有し、疎水基が、置換又は無置換のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ジアリールアミノ基、ジ又はトリアリールアルキル基、アルコキシ基、オキシアリール基、ニトリル基、ニトロ基、又はエステル基である請求項16に記載の機能性有機薄膜。

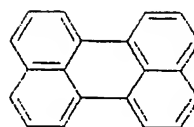
[18] 前記隣接分子と反応することのない基が、置換又は無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ジアリールアミノ基、もしくはジ又はトリアリールアルキル基である請求項16に記載の機能性有機薄膜。

[19] 前記Tが、一般式(I)～(IX)

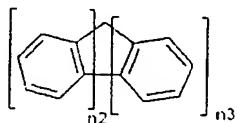
[化14]



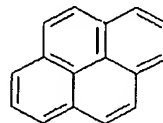
(I)



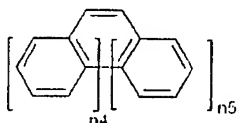
(V)



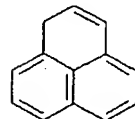
(II)



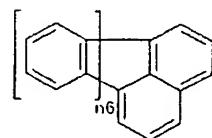
(VI)



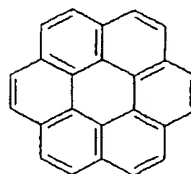
(III)



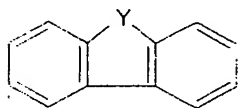
(VII)



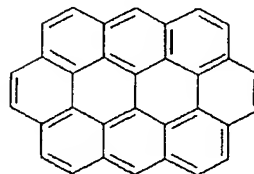
(IV)



(VIII)



(X)



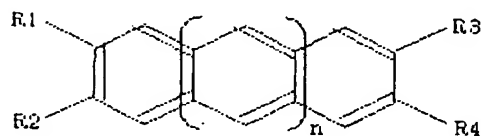
(IX)

(式(I)中、 $n^1$ は0-10の整数である;式(II)中、 $n^2$ 及び $n^3$ はそれぞれ、それらの和が1-9となるような0以上の整数である;式(III)中、 $n^4$ 及び $n^5$ はそれぞれ、それらの和が2-9となるような1以上の整数である;式(IV)中、 $n^6$ は0-7の整数である;式(X)中、Yは炭素、窒素、酸素、硫黄原子より選択される原子、又はこれら原子のいずれかを含む有機残基である)

で表される化合物からなる群から選択される縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である請求項16に記載の機能性有機薄膜。

[20] 前記薄膜が、式(I)''

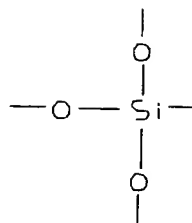
[化15]



(1)''

(式中、 $n$ は0-10の整数であり、 $R^1$ 及び $R^2$ は、少なくとも一方が、下記

[化16]



のシロキサン結合から構成されるネットワークを構成し、かつシロキサン結合を介して基板に結合し(ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ が同時に水素原子の場合は含まない)、 $R^3$ 及び $R^4$ は、疎水基又は疎水基と水素原子である。)

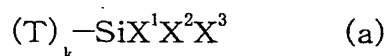
で表される請求項16に記載の機能性有機薄膜。

[21] 前記 $n$ が0～7である請求項20に記載の機能性有機薄膜。

[22] 前記 $R^3$ 及び $R^4$ が、ともに炭素数1～30の直鎖炭化水素基である請求項20に記載の機能性有機薄膜。

[23] 前記 $R^3$ 及び $R^4$ の一方が炭素数1～30の直鎖炭化水素基であり、他方が水素原子である請求項20に記載の機能性有機薄膜。

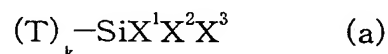
[24] 一般式(a)；



(式中、Tは5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2～10の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である； $k$ は1～10の整数である； $X^1$ ～ $X^3$ は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表される有機シラン化合物を化学結合法に付すことで、シロキサン結合を介して基板に結合する機能性有機薄膜を製造する方法。

[25] 前記化学結合法が、LB法である請求項24に記載の機能性有機薄膜の製造方法。

[26] 基板と、一般式(a)；

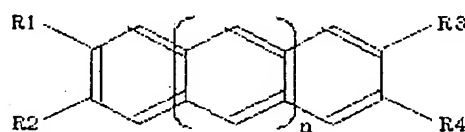


(式中、Tは5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2～10

の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である;  $k$  は1〜10の整数である;  
 $X^1-X^3$  は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハ  
 ロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である) で表される有  
 機シラン化合物に由来し、シロキサン結合を介して基板に結合させた機能性有機薄  
 膜と、該機能性有機薄膜の一表面にゲート絶縁膜を介して形成されたゲート電極と、  
 前記ゲート電極の両側であって、前記機能性有機薄膜の一表面又は他表面に接触  
 して形成されたソース/ドレイン電極とを備えた有機薄膜トランジスタ。

[27] 前記有機シラン化合物が、式 (I)'

[化17]

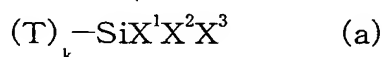


(I)'

(式中、 $n$  は0〜10の整数であり、 $R^1$  及び  $R^2$  は、同一又は異なって、 $SiX^1X^2X^3$  で表さ  
 れるシリル基又は水素原子であり(ただし、 $R^1$ 、 $R^2$  が同時に水素原子の場合は含まな  
 い)、 $X^1-X^3$  は、上記と同一であり、 $R^3$  及び  $R^4$  は、疎水基又は疎水基と水素原子であ  
 る。)

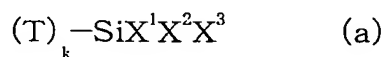
で表される請求項26に記載の有機薄膜トランジスタ。

[28] 基板上に、直接に又は間接に一般式 (a) ;



(式中、 $T$  は5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2〜10  
 の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である;  $k$  は1〜10の整数である;  
 $X^1-X^3$  は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハ  
 ロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である) で表される有  
 機シラン化合物に由来し、シロキサン結合を介して基板に結合する機能性有機薄膜  
 を形成する工程 (A) と、前記基板上に、間接に又は直接にゲート電極を形成する工  
 程 (B) と、前記機能性有機薄膜の一表面側又は他表面側にソース電極・ドレイン電  
 極を形成する工程 (C) と、前記ゲート電極と前記ソース電極・ドレイン電極との間にゲ  
 ート絶縁膜を形成する工程 (D) とを含む有機薄膜トランジスタの製造方法。

- [29] 陽極と陰極との間に1又はそれ以上の有機薄膜を有し、少なくとも1の有機薄膜が、一般式(a)；



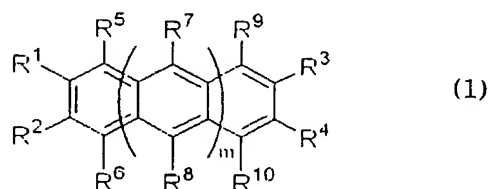
(式中、Tは5員環及び／又は6員環の単環式炭化水素で構成される縮合数2～10の縮合多環式炭化水素化合物に由来する有機基である；kは1～10の整数である； $X^1-X^3$ は、そのうち少なくとも1つの基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表される有機シラン化合物に由来し、シロキサン結合を介して陽極、陰極又は他の有機薄膜に結合させた機能性有機薄膜である有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [30] 陽極と陰極との間に1又はそれ以上の有機薄膜を有する構成が、陽極－発光層－電子輸送層－陰極の構成又は陽極－正孔輸送層－発光層－電子輸送層－陰極の構成であり、電子輸送層が化学結合を介して発光層と結合している請求項29記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [31] 陽極と陰極との間に1又はそれ以上の有機薄膜を有する構成が、陽極－正孔輸送層－発光層－陰極の構成又は陽極－正孔輸送層－発光層－電子輸送層－陰極の構成であり、正孔輸送層が化学結合を介して陽極と結合している請求項29記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [32] 前記有機シラン化合物が、式(1)

[化18]

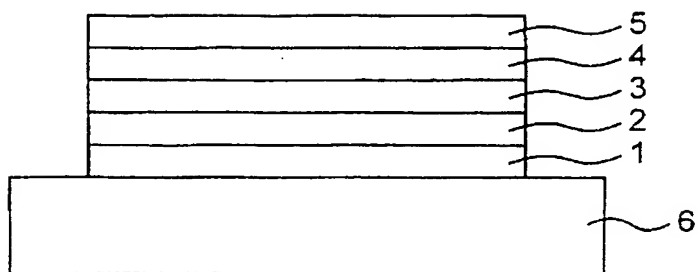


(式中、mは0～10である； $R^1-R^{10}$ のうち少なくとも1個の基は一般式 $-SiX^1X^2X^3$  ( $X^1-X^3$ のうち少なくとも1個の基は加水分解により水酸基を与える基もしくはハロゲン原子であり、他の基は隣接分子と反応することのない基である)で表されるシリル基であり、少なくとも1個の基は電子供与性又は電子吸引性の機能性基であり、他の基は水素原子である)

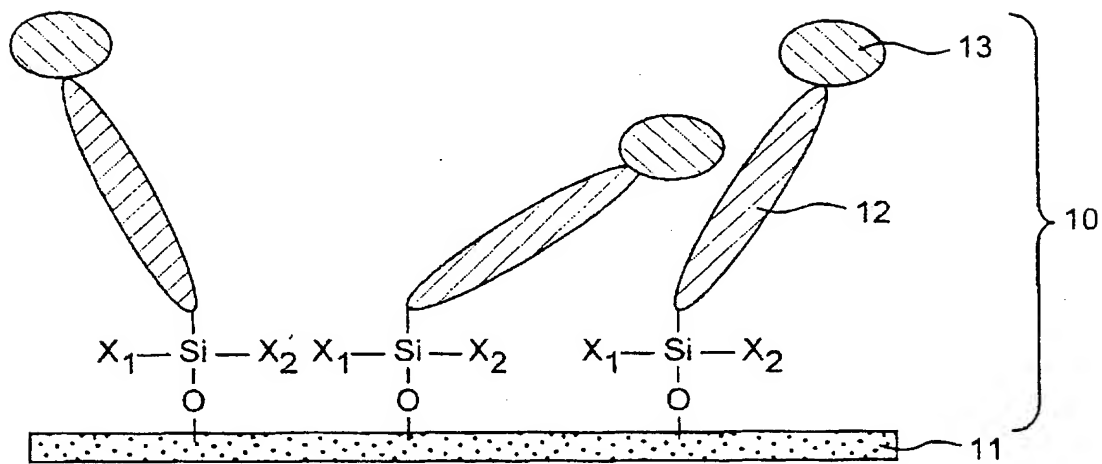
で表される請求項29に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [33] 前記隣接分子と反応することのない基が、置換又は無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ジアリールアミノ基、もしくはジ又はトリアリールアルキル基である請求項29に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

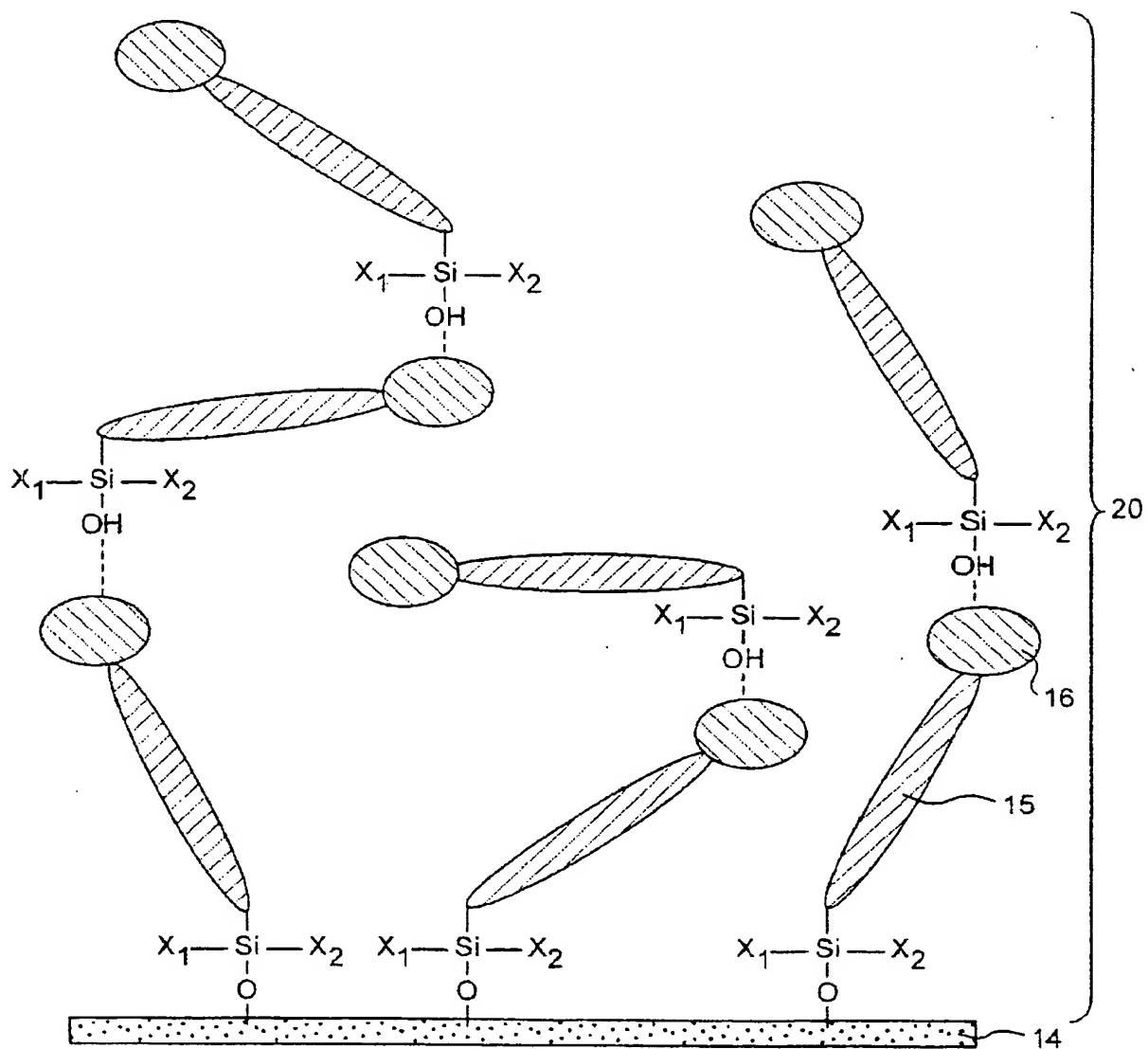
[図1]



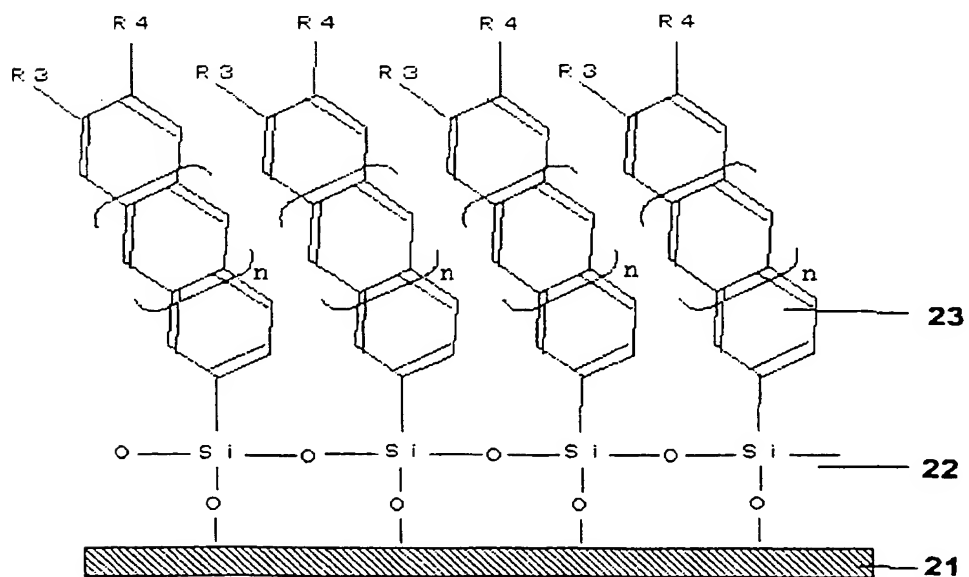
[図2]



[図3]

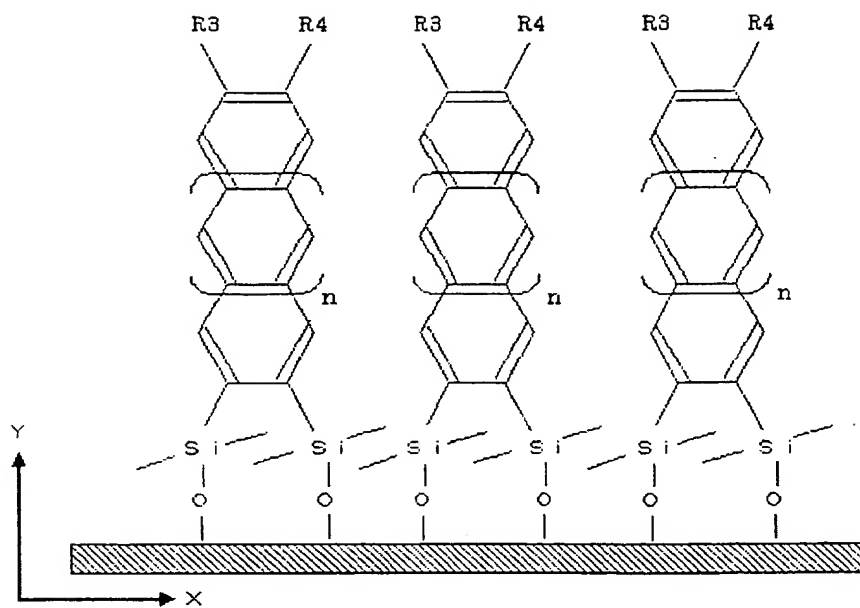


[図4]

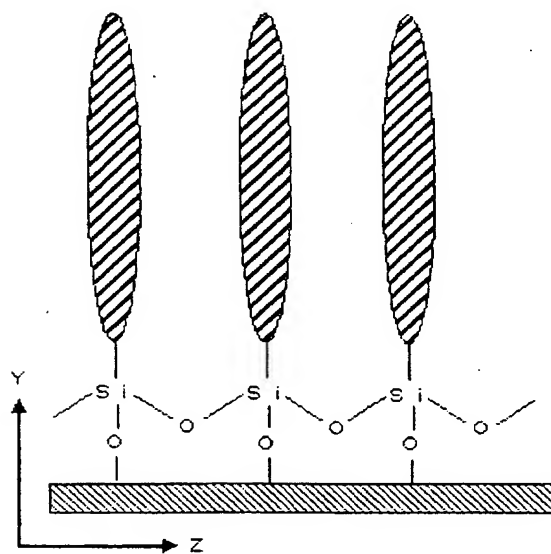




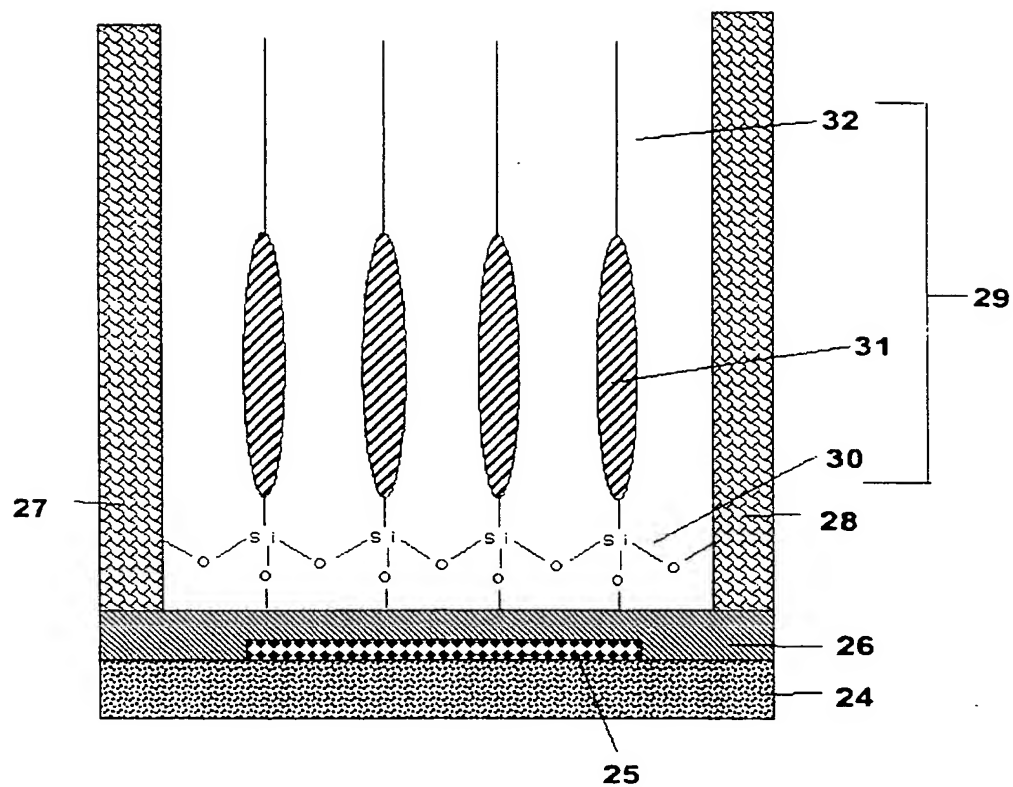
[図5]



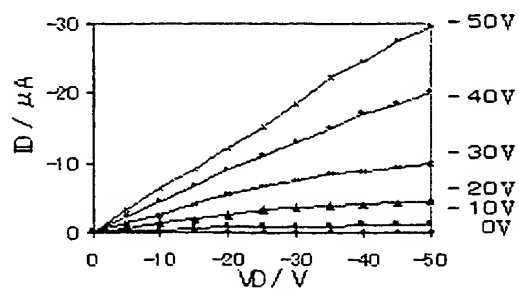
[図6]



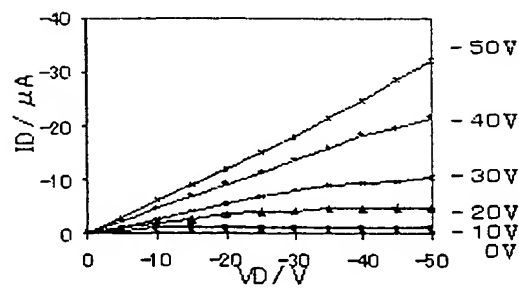
[図7]



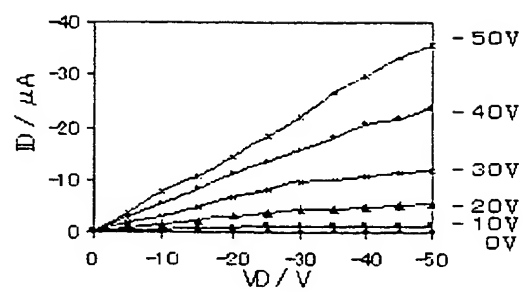
[図8]



[図9]



[図10]



[図11]

